

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 № 29/25

решение диссертационного совета

от 25 сентября 2025 года, протокол № 20

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Кузмич Анастасии Анатольевне, представившей диссертационную работу на тему «Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и полимеров» по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертация принята к защите «30» июня 2025 г., протокол № 14 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 Кузмич Анастасия Анатольевна 1995 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 0177043.

В 2020 году окончила магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом магистра с отличием серия 107731 номер 0389503.

В 2024 году окончила аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом серия 107734 номер 0245694.

Соискатель работает ассистентом кафедры общей и неорганической химии 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:

доцент, доктор химических наук Щербина Анна Анатольевна, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»;

кандидат химических наук Солодухин Александр Николаевич, руководитель направления Частного учреждения «Росатом Технологические развитие».

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет».

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 8 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 2 публикациях в

изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Общий объем публикаций составляет 37 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 6 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. Sirotin I.S. Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A-Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines/ I.S. Sirotin, I.A. Sarychev, V.V. Vorobyeva, A.A. Kuzmich, N.V. Bornosuz, D.V. Onuchin, I.Y. Gorbunova, V.V. Kireev // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – № 6. – P. 1225-1242. DOI: 10.3390/polym12061225. (WOS, Scopus).

2. Petrakova V.V. Benzoxazine Monomers and Polymers Based on 3,3'-Dichloro-4,4'-Diaminodiphenylmethane: Synthesis and Characterization/ V.V. Petrakova, V.V. Kireev, D.V. Onuchin, I.A. Sarychev, V.V. Shutov, A.A. Kuzmich, N.V. Bornosuz, M.V. Gorlov, N.V. Pavlov, A.V. Shapagin, R.R. Khasbiullin, I.S. Sirotin // *Polymers*. – 2021. V. 13. – №9. – P. 1421-1439. DOI: 10.3390/polym13091421 (WOS, Scopus).

Публичные доклады на всероссийский и международных научных мероприятиях:

1. Сарычев И.А. Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров / И.А. Сарычев, А.А. Кузмич, В.В. Воробьева // Материалы IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы».

2. Кузмич А.А. Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров / А.А. Кузмич, И.С. Сиротин, В.В. Воробьева, И.А. Сарычев // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры», Москва, 18-20 февраля 2019 года. Программа и тезисы докладов.

3. Воробьева В.В. Синтез бензоксазинов на основе 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (куамина) и исследование реакции конденсации / В.В. Воробьева, А.А. Кузмич, И.А. Сарычев, И.С. Сиротин // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2019.

4. Кузмич А.А. Разработка методики оценки свойств бензоксазиновых полимеров / А.А. Кузмич, И.С. Сиротин // *Авиация и космонавтика: Тезисы 22-ой Международной конференции*, Москва, 20-24 ноября 2023 года.

5. Sirotin I.S. Benzoxazine polymerization in presence of aryloxyphosphazenes and arylaminophosphazenes / I.S. Sirotin, A.A. Kuzmich, V.V. Petrakova, V.V. Shutov // *ISPBZ-2024. 5th International symposium on polybenzoxazines: Book of abstracts*.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. **Отзыв официального оппонента**, доктора химических наук, доцента, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук» **Щербиной Анны Анатольевны**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) В ходе исследования термического поведения бензоксазина, а также фосфазенсодержащих бензоксазинов в процессе полимеризации, отмечено, что наблюдаемые значения температуры стеклования значительно отличались для систем, отвержденных в различных режимах (стр. 65). Для более полного понимания и прогнозирования термического поведения материалов на основе исследуемых систем, было бы целесообразно дополнить иллюстративный материал диссертации кривыми ДСК для отвержденных композиций с различной термической предысторией, обсудить механизм формирования полимерной сетчатой структуры и ее характеристики, в том числе с учетом наличия в системе побочных продуктов, не извлеченных на более ранних этапах синтеза.

2) В рамках исследования процесса термической деструкции полимеров представляется более обоснованным использовать метода ТГА, комбинированный с масс-

спектрометрической детекцией газовых продуктов, что позволяет, с одновременным построением кривой потери массы в дифференциальной форме, определить температуру максимального выхода каждого продукта деструкции, а также идентифицировать его состав.

3) Совместный анализ данных по температурам стеклования (таблица 3.2, стр. 76) и морфологии модифицированных систем (рисунок 3.12) требует дополнительного пояснения, поскольку для двухфазных систем характерно наличие двух температур стеклования.

4) Поскольку в работе предложен подход к регулированию огнестойкости полимерных объектов - потенциальных композиций связующих для ПКМ — без потери других функциональных характеристик, было бы целесообразно дополнительно охарактеризовать деформационнопрочностные свойства целевых композиций.

5) На стр. 12 автореферата структурная формула 1 на схеме 4 требует пояснения в части количества заместителей (Cl- / OPh) у атома фосфора.

В заключении указано, что диссертация Кузмич Анастасии Анатольевны «Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и полимеров», по актуальности, новизне, научной и практической значимости полученных результатов, 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 Кузмич Анастасия Анатольевна достойна присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

2. **Отзыв официального оппонента**, кандидата химических наук, руководителя направления Частного учреждения «Росатом Технологическое развитие» **Солодухина Александра Николаевича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) В тексте диссертации при первом упоминании не указана расшифровка некоторых условных обозначений, например, DOPO, DOPO-2Me, DPA-а. Присутствуют опечатки, стилистические ошибки, неудачные выражения. Например, на стр. 5 дважды введено условное обозначение «ГАрФ», написано «гидриксиарилоксифосфазенов» вместо «гидроксиарилоксифосфазенов», на стр. 12 «с помощью бромида брома», стр. 16 «звездных полимеров», стр. 41 «иминиевого катина».

2) В тексте диссертации отсутствует ссылка на источник [3]. В разделе 4.1 нет ссылок на справочную литературу. В списке литературы у источника 62 и 63 не указаны название журнала и выходные данные.

3) В литературном обзоре на большей части схем химических реакций отсутствует описание условий процесса, а также нет выводов по разделу.

4) В разделе 2.2 работы синтез проводят в ацетонитриле с использованием карбоната калия, что обеспечивает полноту протекания реакции, но не рассмотрены варианты ускорения процесса, в том числе синтеза с применением катализаторов.

5) В разделе 2.3, таблица 2.2, не дано объяснение, почему расчетные данные содержания фосфора отличаются от полученного по данным элементного анализа. Также обсуждаются сигналы протонных спектров ЯМР, представленных в таблице 2.1, но сами спектры не приведены в работе.

6) В разделе 4.2 у большинства методик синтеза отсутствует описание условий сушки продуктов, отгонки растворителей, кристаллизации, не приведены результаты анализов синтезированных структур.

В заключении указано, что диссертация Кузмич Анастасии Анатольевны «Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и полимеров», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании

исследований. Представленная работа соответствует 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 Кузмич Анастасия Анатольевна достойна присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

3. Отзыв ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет». Отзыв положительный. Имеются замечания:

По работе сделаны следующие замечания:

1) Было бы желательно разграничить категории UL-94 и показатель кислородного индекса (КИ) от общего термина «негорючий».

2) Автор объясняет понижение температуры стеклования в отдельных системах неполной совместимостью их компонентов, но не упоминает от таких факторах как плотность сшивки и архитектура сетки, а также пластифицирующий эффект модификаторов.

3) Выводы могли быть более убедительными, если бы взаимосвязь наблюдаемых тенденций (категория UL-94, КИ, выход кокса, динамика потери массы) была бы проанализирована автором с учетом химической структуры и ароматичности матрицы, синергии фосфор-азот в ее составе.

В заключении указано, что диссертационная работа Кузмич Анастасии Анатольевны «Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и полимеров», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований. Диссертация соответствует 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, Кузмич Анастасия Анатольевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Кузмич Анастасии Анатольевны и отзыв были рассмотрены и одобрены на расширенном заседании кафедры «Общая и неорганическая химия» и приглашением ученых кафедры «Химия и технология переработки эластомеров», химического факультета ВолгГТУ, протокол №2 от 02 сентября 2025 г. Отзыв подготовлен и подписан доктором химических наук, доцентом, заведующим кафедрой «Общей и неорганической химии» ВолгГТУ Тужиковым Олегом Олеговичем и утвержден первым проректором ВолгГТУ, доктором технических наук, профессором, членом-корреспондентом РАН Кузьминым Сергеем Викторовичем.

4. Отзыв на автореферат диссертации кандидата химических наук, заведующей лабораторией технологии пленочных материалов АО «МИПП-НПО Пластик» **Березиной Анны Бариевны**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) Было бы уместно количественно сопоставить кинетические параметры отверждения с типичными бензоксазиновыми системами без фосфазенового фрагмента, чтобы нагляднее показать эффект модификации.

2) Было бы желательно уточнить принятые обозначения параметров термоанализа и назвать типовые погрешности/повторяемость ключевых измерений.

3) Представлялось целесообразным сформулировать практические рекомендации по

технологическим режимам для предполагаемых областей применения.

5. Отзыв на автореферат диссертации кандидата химических наук, заведующего лабораторией высокомолекулярных соединений №316 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук **Сапожникова Дмитрия Александровича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) Для оценки масштабируемости, вероятно, стоило более детально изучить тепловой эффект реакции и указать способы управления экзотермическим процессом в более крупных объёмах.

2) Было бы полезно установить долговременную термоокислительную стабильность сшитых полимеров.

3) В работе не рассматривается адгезия новых связующих к углеродным и/или стеклянным волокнам и ее зависимость от состава полимерной матрицы, в частности, от строения фосфазенового фрагмента.

6. 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. Имеются замечания:

1) Целесообразно сопоставить полученные результаты с известными фосфазен-модифицированными термореактивными системами других классов, выделив сходства/отличия и границы применимости.

2) Следует уточнить критерии аппроксимации на графиках и оценить выбор кинетической модели.

7. Отзыв на автореферат диссертации кандидата химических наук, начальника лаборатории связующих АО «Препрег-СКМ». Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) Для наглядности сравнения материалов имело смысл представить сводную таблицу ключевых свойств (T_c , $T_5\%$, модуль/прочность, выход кокса и проч.).

2) Следовало бы обсудить масштабируемость синтезов: доступность сырьевой базы, потенциальные "узкие места" и технологические/экологические ограничения.

3) Желательно обозначить реологические критерии технологической пригодности (рабочие окна вязкости, временно-температурные режимы) и их связь с параметрами отверждения.

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 и полимеры на основе дифенолов и ароматических аминов;

получены новые негорючие фосфазенсодержащие бензоксазиновые мономеры на основе гидроксарилоксициклотрифосфазенов;

охарактеризованы каталитические свойства гексафеноксифосфазена, фенилариламинофосфазена, хлорариламинофосфазена, ариламинофосфазена и гексахлорциклотрифосфазена в полимеризации бензоксазинов;

установлены с использованием современных физико-химических методов анализа

термические и физико-механические свойства новых композиций бензоксазин-фосфазен;

установлено, что при содержании от 10 м.ч. ариаминофосфазена на основе метатолуидина на 100 м.ч. мономера, достигается стойкость к горению V-0 по стандарту UL-94;

показана возможность применения гексакис-(3-метиланилин)циклотрифосфазен в качестве модификатора как для улучшения свойств бензоксазина, так и для создания трехкомпонентных систем на основе бензоксазинов с пониженной горючестью.

Теоретическая и практическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлена каталитическая активность ариаминофосфазенов при полимеризации бензоксазинов с использованием их не только в качестве катализаторов полимеризации, но и в качестве антипирена;

предложены способы регулирования процессов полимеризации бензоксазинов, за счет создания двух- и трехкомпонентных композиций.

Оценка достоверности результатов исследования **выявила**:

обоснованность и достоверность полученных результатов работы обеспечивается большим объемом экспериментальных данных, использованием современных методик эксперимента и обработки данных;

обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена их внутренней непротиворечивостью, а также воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований;

использованы современные физико-химические методы анализа, такие как ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР спектроскопия, ИК-спектроскопия, гель-проникающая хроматография, MALDI-TOF масс-спектрометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ.

Личный вклад автора был определяющим на всех этапах выполнения работы, включая выбор направления и темы исследования, постановку цели и задач, выполнение экспериментальной части, подготовку рукописей к публикации и текста диссертации, обобщение результатов и формулировку выводов.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация Кузмич Анастасии Анатольевны представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая направлена на установление закономерностей синтеза фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и полимеров и исследование их свойств.

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения в части направлений исследований пунктов: 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; 4. Химические превращения полимеров - внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов.

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертация Кузмич Анастасии Анатольевны «Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и полимеров» 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», утвержденным 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 «25» сентября 2025 года принято решение о присуждении Кузмич Анастасии Анатольевне ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Присутствовали на заседании – 11 (одиннадцать) членов диссертационного совета, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации – 7 (семь), в том числе в режиме видеоконференции – 1 (один).

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

Результаты тайного голосования:

- «за» – 6 (шесть),
- «против» – 2 (два),
- «воздержались» – 1 (один).

Проголосовало 2 (два) члена диссертационного совета, присутствующих на заседании в режиме видеоконференции:

- «за» – 2 (два),
- «против» – нет,
- «воздержались» – нет.

Итоги голосования:

- «за» – 8 (восемь),
- «против» – 2 (два),
- «воздержались» – 1 (один).

Председатель диссертационного совета _____ д.х.н. Филатов С.Н.

Ученый секретарь диссертационного совета _____ д.х.н. Биличенко Ю.В.
Дата «25» сентября 2025 г.

