

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 № 7/23

решение диссертационного совета

от 17 мая 2023 г. № 5

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Петраковой Виктории Вячеславовне, представившей диссертационную работу на тему «Синтез новых бензоксазиновых мономеров и полимеров» по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертация принята к защите 29 марта 2023 г., протокол № 2 диссертационным советом РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Состав диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» утвержден в количестве 15 человек приказом и. о. ректора Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева № 185А от «25» мая 2022 г.

Соискатель Петракова Виктория Вячеславовна 1995 года рождения, в 2019 году окончила магистратуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом с отличием серия 107718 номер 1137767.

С 2019 года по настоящее время является аспирантом в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева.

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель кандидат химических наук, доцент Сиротин Игорь Сергеевич доцент кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Научный консультант д.х.н., профессор Киреев Вячеслав Васильевич профессор кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Черникова Елена Вячеславовна профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

доктор химических наук, доцент Шифрина Зинаида Борисовна доцент, заведующая лабораторией макромолекулярной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова» Российской академии наук;

кандидат химических наук Денисова Юлия Игоревна старший научный сотрудник лаборатории модификации полимеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева» Российской академии наук.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 9 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 3 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, и 1 публикация в рецензируемом издании. Общий объем публикаций составляет 54 страницы. Все публикации выполнены в соавторстве, личный вклад соискателя (от 50 до 90 %) состоит в анализе литературы, получении и анализе экспериментальных данных, обработке результатов, написании работы. Соискателем опубликовано 5 работ в материалах международных и российских конференций. Монографий, депонированных рукописей не имеет. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Vorobyeva (Petrakova) V.V. Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines / I.S. Sirotin, I.A. Sarychev, V.V. Vorobyeva (Petrakova), A.A. Kuzmich, N.V. Bornosuz, D.V. Onuchin, I.Yu. Gorbunova, V.V. Kireev // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – Is. 6. – P. 1225. DOI: 10.3390/polym12061225 (Scopus, Web of Science)

2. Vorobyeva (Petrakova) V.V. Benzoxazine monomers based on aromatic diamines and investigation of their polymerization by rheological and thermal methods / I.A. Sarychev, V.V. Kireev, V.V. Khmelnskiy, V.V. Vorobyeva (Petrakova), A.S. Tupikov, M.A. Haskov, I.S. Sirotin // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2020. – V. 138. – Is. 10. – P. 49974. DOI:

10.1002/app.49974 (Scopus, Web of Science)

3. 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. – Is. 9. – P. 1421. DOI: 10.3390/polym13091421 (Scopus, Web of Science)

4. Петракова В.В. Полибензоксазиновые связующие для полимерных композиционных материалов / И.С. Сиротин, В.В. Петракова, В.В. Киреев // *Пластические массы*. – 2022. – №5-6. – С. 4-12. (ВАК)

На автореферат поступило 3 отзыва, все положительные.

В отзывах указано, что представленная работа имеет высокий теоретический и экспериментальный уровень, а также большое научное и практическое значение, по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к кандидатским диссертациям и специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

В отзыве доктора технических наук, доцента, заведующего кафедрой «Химия и технология переработки эластомеров» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» Ваниева Марата Абдурахмановича в качестве замечания отмечено, что в автореферате на страницах 9 и 10 автореферата в схемах реакций (4) и (5) отражено взаимодействие Р-а с гидролизованным Р-а в орто-положение относительно атома кислорода, хотя пара-положение является более энергетически выгодным; на странице 14 показано, что полибензоксазин на основе куамина выделяет малое количество хлора, при этом приведенные доказательства не выглядят убедительными; в автореферате не представлены результаты определения упруго-прочностных характеристик полученных полимеров, что позволило бы сопоставить их с известным уровнем технических свойств.

В отзыве кандидата химических наук, руководителя службы технической поддержки Акционерного общества «Препрег – Современные композиционные материалы» Лукиной Анны Ираклиевны в качестве замечания отмечено, что в автореферате не обсуждается влияние обнаруженных побочных процессов на термостойкость полимеров.

В отзыве кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования

«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» в качестве замечания отмечено, что в автореферате указание растворного ^1H и ^{13}C ЯМР в качестве метода анализа структуры сшитого полимера на основе Р-а не совсем понятно; отсутствует обсуждение реологических свойств мономера Р-а, в частности объяснения причин, по которым его полимеризация (согласно рисунку 3а) не сопровождается ростом значения вязкости.

Выбор официальных оппонентов обоснован областью их научных интересов и наличием большого числа публикаций в ведущих рецензируемых изданиях в области высокомолекулярных соединений по тематике диссертационной работы, что позволяет им определить научную и практическую значимость представленной диссертации. Все отзывы оппонентов положительные. В отзывах указывается, что диссертация имеет высокий теоретический и экспериментальный уровень, а также большое научное и практическое значение, по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (приказ от 17 сентября 2021 года, № 1523ст), предъявляемым к кандидатским диссертациям и специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

В отзыве доктора химических наук, профессора кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Черниковой Елены Вячеславовны в качестве замечаний отмечено, что: в тексте диссертации отсутствует формулировка постановки задачи, не обоснован выбор объектов исследования; литературный обзор и обсуждение результатов неудачно структурированы; на страницах 50 и 55 приведены формулы синтезированных бензоксазинов и их краткие обозначения, без полных названий соединений; в разделе 3.1 обсуждается отверждение монобензоксазинов, однако термограммы ДСК для них отсутствуют; в таблице 10 приведены значения температуры стеклования полимеров, и не обоснован вывод о плотности сетки; из представленных результатов и их интерпретации осталось не ясным, в чем заключалось уточнение механизма полимеризации моно- и дибензоксазинов; не проведен весь комплекс исследований для всех представленных мономеров в работе; вывод 2 из диссертационной работы некорректно сформулирован; в тексте автореферата и во введении в диссертацию не правильно указано количество рисунков и таблиц.

В отзыве доктора химических наук, доцента заведующей лабораторией макромолекулярной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова»

Российской академии наук Шифриной Зинаиды Борисовны в качестве замечаний отмечено, что: в информации о диссертации на странице 8, а также в автореферате указано неверное количество рисунков и таблиц; о схеме 9 на странице 15, которая описывает получение полимера, автор пишет, что на ней изображен синтез бензоксазина, на этой же схеме есть ошибки в индексах со-мономеров; на схеме 8, страница 14 лишний гидроксил у фенольного фрагмента; схема 11, страница 19 отсутствует R в структуре диамина; в таблице 2, страница 18 и в таблице 3, страница 19 не указано в каких условиях проведено ТГА; в рисунках и схемах надписи сделаны различными шрифтами и часто с использованием английского языка; на странице 26 пропущена ссылка; на странице 27 сказано, что «Внутримолекулярные водородные связи также оказывают огромное влияние не только на температуру начала полимеризации, но и на температуру стеклования полибензоксазинов», при этом никаких доказательств этому не приведено; на странице 32 в описании механизма отверждения BA-PADPA ошибочно указана аминная группа, вместо иминной; на странице 35, на схеме 19 ацетиленовые заместители названы ацетильными; не понятна в чем проблема переработки твердых мономеров растворным методом на странице 38; на странице 39 после таблицы 8 дублирование того, что приведено в таблице.

В отзыве кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории модификации полимеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева» Российской академии наук Денисовой Юлии Игоревны в качестве замечаний отмечено, что: в экспериментальной части и обсуждении результатов пропущены ссылки на литературные источники на способы получения уже известных бензоксазиновых мономеров; на странице 53 сделан вывод о влиянии заместителей в фенольном фрагменте бензоксазина, тогда как в таблице 10 нет результатов ДСК анализа такого соединения; не указано какую методику использовали для наработки дибензоксазинового мономера, нет доказательства вывода о «...ничтожно малом количестве триазина, который никак не мешает процессу конденсации и дальнейшей полимеризации» на странице 57; в выводах диссертации пункт один, возможно, пропущена фраза «и соответствующие полимеры»; на странице 73 сказано, что «...вязкость P-q остается постоянной при заданной температуре в течение 2 часов», однако на рисунке 23 наблюдается рост вязкости соединения P-q с 0,5 до 1 Па·с, по сравнению с P-d; для более полной характеристики спектров ЯМР, синтезированных соединений желательно указывать значения интегралов сигналов, либо привести интерпретацию спектров ЯМР в экспериментальной части; выход синтезированных бензоксазинов не указан в % в экспериментальной части и обсуждении результатов; на рисунке 3 перепутаны местами

части а и б; на рисунке б в наименовании структуры должно быть «2,2'-BF-a»; присутствует повторное введение уже имеющихся сокращений; на страницах 26 и 69 пропали ссылки на источник.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

синтезированы дибензоксазины на основе ароматических диаминов 4,4'-диаминодифенилметана и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана и фенола, модельные монобензоксазины на основе фенола и аминов различного строения, а также полимеры на их основе;

установлены закономерности образования полимеров при термической полимеризации бензоксазиновых мономеров и олигомеров с раскрытием оксазинового цикла;

оценена роль побочных превращений при термической полимеризации монобензоксазина, приводящих к образованию нерастворимого, неплавкого сшитого полимера, а также реологические, термические и другие характеристики полибензоксазинов и возможные пути их переработки в полимерные композиционные материалы;

показаны закономерности отверждения бензоксазиновых мономеров, возможное получение мономеров на основе отечественного сырья и использование их при производстве полимерных композиционных материалов;

предложено использовать синтезированные бензоксазиновые мономеры в качестве термореактивных связующих для различных полимерных композиционных материалов, благодаря своей высокой термической стабильности, огнестойкости и хорошим механическим свойствам.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

показаны особенности полимеризации соединений с бензоксазиновыми циклами, что расширяет существующие представления о полимеризации гетероциклов и протекающих при этом побочных реакциях;

выявлены оптимальные условия получения дибензоксазинов без содержания побочных структур и соединений с мостиками Манниха.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что синтезированные бензоксазиновые мономеры **рекомендованы** к использованию в качестве связующих при производстве полимерных композиционных материалов, например, в АО «Композит», Московская обл., г. Королёв; АО «ЮМАТЕКС», г. Москва и др.

Оценка достоверности результатов исследования **выявила:**

результаты получены на сертифицированном и аттестованном оборудовании с применением апробированных методов исследования по положениям, соответствующим ГОСТ; достоверность полученных результатов работы обеспечивается большим объемом опытных данных, использованием современных методик эксперимента; обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена воспроизводимостью результатов;

использованы современные методы для определения строения и состава синтезируемых мономеров, олигомеров и полимеров: ^1H и ^{13}C -ЯМР спектроскопия, ИК-спектрометрия, рентгено-фотоэлектронной спектроскопия. Исследование термических и реологических свойств мономеров, олигомеров и полимеров было проведено в соответствии с ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009), ГОСТ 33403-2015, ГОСТ Р 57950-2017 (ИСО 6721-10:2015).

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования, проведении экспериментов, организации и проведении испытаний, обработке и интерпретации полученных данных, а также в подготовке публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения в частях «2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности...»; «3. Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров...».

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая направлена на уточнение механизма полимеризации моно- и дибензоксазинов, установление строения образующихся полимеров, выявление их свойств и возможностей регулирования последних подбором исходных соединений и варьированием условий полимеризации.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация 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» (Приказ от 17 сентября 2021 года, № 1523ст), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» 17.05.2023 г. принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Петраковой Виктории Вячеславовне по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Присутствовало на заседании 13 членов совета, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 6, в том числе в режиме видеоконференции 2.

Результаты голосования по вопросу присуждения ученой степени:

Результаты тайного голосования:

«за» 11 (одиннадцать),

«против» нет,

«воздержались» нет.

Проголосовало 2 члена диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции:

«за» 2 (два),

«против» нет,

«воздержались» нет.

Итоги голосования:

«за» 13 (тринадцать),

«против» нет,

«воздержались» нет.

Председатель диссертационного совета

д.х.н. Филатов С.Н.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н. Биличенко Ю.В.

Дата «17» мая 2023 г.

