

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Горбуновой Екатерины Александровны на тему:

«Исследование закономерностей образования и структуры полибензоксазинов»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Полибензоксазины благодаря комплексу своих уникальных свойств, а именно, отсутствию выделяемых легколетучих продуктов при отверждении, высоким механическим и термическим характеристикам, низкой диэлектрической проницаемостью, низкому водопоглощению, низкой горючестью и низкому дымовыделению, высокому выходу кокса в отвержденном состоянии, востребованы в аэрокосмической и оборонной промышленности, в автомобилестроении и электронике. Отличительной особенностью бензоксазиновых мономеров является необычайно широкие возможности молекулярного дизайна, которые позволяют регулировать технологические свойства как исходных мономеров, так и термические и физико-механические свойства полибензоксазинов, и, наконец, создавать материалы со специальными свойствами на их основе. В связи с этим тематика рецензируемой работы, целью которой является исследование процессов термической полимеризации бензоксазинов и закономерностей образования химической структуры полибензоксазинов на основе ароматических диаминов и гомологов фенола, представляется актуальной, современной и практически значимой.

Структура диссертации представлена следующими разделами: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов, заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы и приложений. Общий объем работы - 134 страницы, включая 37 рисунков, 12 таблиц, библиографию из 140 наименований и 12 приложений.

Во введении дана общая характеристика научно-квалификационной работы, отмечена цель, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, обозначены задачи, приведены сведения об апробации и публикациях по теме диссертации. Основные положения диссертации получили полное отражение в 3

статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Апробация результатов осуществлена их представлением на 5 международных и всероссийских конференциях. По совокупности проведенной апробации результатов и количеству публикаций в ведущих рецензируемых журналах, диссертация Горбуновой Е.А. соответствует требованиям к кандидатским диссертациям.

В обзоре литературы обобщены основные направления исследований в области синтеза и полимеризации бензоксазиновых мономеров, а также особенности их применения в полимерных композиционных материалах.

В экспериментальной части приведены физико-химические свойства исходных веществ и способы их очистки, описаны методики получения бензоксазиновых мономеров и используемые в работе методы анализа. Описание методик достаточно подробное для их воспроизведения.

В обсуждении результатов изложены и обобщены оригинальные результаты по теме работы. В первой части этого раздела описан синтез и химическое строение ряда дифункциональных бензоксазиновых мономеров на основе изомеров диаминодифенилметана и гомологов фенола. Вторая часть посвящена изучению термических и термомеханических характеристик бензоксазиновых мономеров и полимеров. В частности, обсуждаются полученные зависимости изоконверсионных энергий активации от степени конверсии бензоксазиновых мономеров, модулей упругости и температуры стеклования полученных полибензоксазинов. Показано, что положение аминогруппы в исходном диаминодифенилметане мало влияет на полимеризационную способность бензоксазиновых мономеров, однако оказывает влияние на термостойкость и жесткость полимерной цепи. В третьей части описаны результаты полимеризации бензоксазинов, отмечены особенности термической полимеризации дифункциональных бензоксазинов, подробно проанализированы химические структуры полученных полимеров.

Перечисленное свидетельствует о научной новизне, теоретической и практической значимости диссертации. Научная новизна диссертации состоит в следующем:

- синтезированы два неописанных ранее дифункциональных бензоксазиновых мономера на основе 3,3'- и 3,4'-диаминодифенилметана;

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

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

Теоретическая значимость результатов, представленных в диссертации, состоит в том, что полученные новые знания о полимеризации 1,3-оксазиновых гетероциклов и химической структуре образующихся полибензоксазинов, позволяют перейти к обоснованному молекулярному дизайну новых бензоксазиновых мономеров, к регулированию процессами полимеризации бензоксазинов, что важно для расширения линейки связующих для полимерных композиционных материалов на их основе.

В заключении представлены **выводы** по работе. Они содержательны, имеют как научную, так и практическую значимость. Приведенные результаты и выводы диссертации свидетельствуют о достижении поставленной цели и решении сформулированных задач исследования.

Достоверность и обоснованность полученных результатов рецензируемой работы не вызывает сомнений, так как исследования проведены с применением комплекса современной техники научного эксперимента.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

По объектам, методам исследования, научной новизне, теоретической и практической значимости и выводам диссертация Горбуновой Екатерины Александровны на тему «Исследование закономерностей образования и структуры полибензоксазинов» в полной мере соответствует паспорту научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения в направлениях исследования 2, 3 и 9.

Результаты работы Горбуновой Е.А., содержащие данные о закономерностях образования полибензоксазинов, исследовании их структуры и свойств, возможностях применения, 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 и др.

По диссертации можно сделать следующие 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 неизотермическом 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.

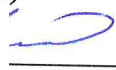
Указанные замечания не уменьшают значимости работы и не снижают положительную оценку диссертации в целом.

Диссертация Горбуновой Екатерины Александровны на тему «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.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, (специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения) профессор, заместитель директора по научной работе ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

 Серенко Ольга Анатольевна

« 09 » июня 2025 г.

Индекс, почтовый адрес места работы:

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

E-mail: o_serenko@ineos.ac.ru

Тел. (499) 783-32-71

Подпись Серенко Ольги Анатольевны заверяю:

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н. Е.Н. Гулакова

 Е.Н. Гулакова

« 09 » июня 2025 г.