

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Горбуновой Екатерины Александровны

на тему: «Исследование закономерностей образования и структуры полибензоксазинов», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7.

Высокомолекулярные соединения

Гетероциклические соединения, способные к полимеризации с раскрытием цикла, представляют большой интерес как обширный класс мономеров различной природы и функциональности. Бензоксазины, выбранные в качестве объектов исследования в диссертационной работе Горбуновой Екатерины Александровны, являются типичными представителями таких соединений. Разработка новых бензоксазиновых мономеров, исследование закономерностей структура-свойства и изучение влияния строения молекулы мономера на процесс полимеризации – важные задачи в области химии высокомолекулярных соединений. Решение обозначенных задач в ходе работы Горбуновой Е.А. «Исследование закономерностей образования и структуры полибензоксазинов» обуславливает высокую **актуальность выбранной темы.**

Структура диссертации включает следующие разделы: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов, заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы, а также приложения. Диссертация написана лаконично, её объём составляет 134 страницы. Текст в достаточной степени проиллюстрирован и дополнен необходимыми данными, среди которых 37 рисунков, 12 таблиц и 52 схемы реакции.

Во введении обозначена актуальность темы исследования, цель и задачи работы, отмечена научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования. Апробация результатов работы подтверждается докладами на международных и всероссийских конференциях, а также публикациями в рецензируемых журналах. По теме диссертации Горбуновой Е.А. в соавторстве было опубликовано 8 печатных работ, среди которых 3 статьи в рецензируемых журналах (Q1 и Q2 по SJR), входящих в базы данных Scopus и Web of Science. По совокупности проведенной апробации результатов и количества публикаций в ведущих рецензируемых журналах, диссертация Горбуновой Е.А. соответствует требованиям к кандидатским диссертациям.

В Обзоре литературы использовано 117 источников, основная часть которых представлена современными публикациями, однако не обделены вниманием и классические работы. Достаточно полно раскрыты темы получения бензоксазиновых мономеров, синтеза полимеров на их основе и влияния строения мономеров на процесс полимеризации и свойства продукта.

В Экспериментальной части приведены данные по исходным соединениям, подробно расписаны методики синтеза бензоксазиновых мономеров и описаны применённые методы анализа и расчётные методики обработки результатов.

В главе "Обсуждение результатов" описано получение бензоксазиновых мономеров, состав которых был подтверждён методами ^1H и ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии. Были исследованы термомеханические характеристики бензоксазинов на основе салицилового альдегида и 4,4'-диаминодифенилметана (P-4,4'-d), 3,4'-диаминодифенилметана (P-3,4'-d) и 3,3'-диаминодифенилметана (P-3,3'-d), а также их полимеров. Это позволило определить энергии активации процесса полимеризации и сделать выводы о

влиянии положения заместителя на температуры стеклования и отверждения, модуль упругости и плотность сшивки. По зависимостям конверсии бензоксазиновых мономеров от времени отверждения было установлено, что реакционная способность мономеров снижается с появлением метильных групп при бензольном кольце бензоксазина в пара- (pC-4,4'-d) и, в особенности, в орто-положении (oC-4,4'-d). Для бензоксазина на основе 2,4-диметилфенола и 4,4'-диаминодифенилметана (24X-4,4'-d), имеющего метильные группы в орто- и пара-положениях одновременно, было продемонстрировано отсутствие полимеризационной активности при термическом иницировании. Вместо высокомолекулярного соединения в последнем случае было показано образование оснований Шиффа. Особенности строения продуктов реакции термоиницированной полимеризации бензоксазиновых мономеров были выявлены на основе анализа ^1H и ^{13}C ЯМР и масс-спектров, а также ГПХ хроматограмм. Полученные данные позволили предложить уточнённый механизм реакции термоиницированной полимеризации на примере синтезированных в работе бензоксазиновых мономеров. Суммируя вышесказанное, **научная новизна диссертации** заключается в синтезе новых бензоксазиновых мономеров на основе салицилового альдегида, 3,4'-диаминодифенилметана и 3,3'-диаминодифенилметана, изучении их полимеризационной активности и свойств полимеров на их основе, а также в разработке новой схемы реакции полимеризации бензоксазинов, включающей процессы передачи и обрыва цепи и объясняющей образование структур полииминного типа.

Теоретическая значимость результатов, представленных в диссертации, состоит в изучении взаимосвязи структура-свойство для ряда бензоксазиновых мономеров, включая два синтезированных впервые, и полимеров на их основе. Выявленные закономерности расширяют

имеющиеся знания о полимеризации бензоксазинов и предоставляют дополнительные возможности регулирования процессов полимеризации.

Практическая значимость результатов диссертационной работы заключается в расширении инструментария для молекулярного дизайна новых бензоксазиновых мономеров, которые могут применяться для создания новых полимерных композиционных материалов с заданными свойствами.

В разделе "Заключение" приведены выводы по работе и предложены дальнейшие направления исследования. Выводы логично сформулированы и отражают основные достижения работы.

Список литературы объединяет 140 библиографических ссылок.

Аннотация отражает основные этапы и положения работы, а также её актуальность, цель, задачи, научную новизну и значимость результатов работы. На последней странице аннотации приведён список печатных работ, написанных Горбуновой Е.А. в соавторстве.

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

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Значительная часть работы – наиболее объёмная 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 $\text{tg}\delta$ (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), причём 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).

Приведённые замечания носят рекомендательный характер, не подвергают сомнению основные выводы диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертационная работа Горбуновой Екатерины Александровны «Исследование закономерностей образования и структуры полибензоксазинов», представленная на соискание учёной 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.**

Официальный оппонент

кандидат химических наук (02.00.06 - Высокомолекулярные соединения), старший научный сотрудник Лаборатории №21 «Модификации полимеров» им. Н.А. Плате (№ 21) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук»

 Дериков Ярослав Игоревич

« 6 » июня 2025 г.

Индекс, почтовый адрес места работы:

119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д.29

Рабочий e-mail: derikov@ips.ac.ru

Рабочий телефон: +7(495)647-59-27, доб. 240

Подпись с.н.с. Дерикова Я.И. подтверждаю.

Учёный секретарь ИНХС РАН,

д.х.н., доц. Костина Ю.В.



