

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Институт
синтетических полимерных материалов им.
Н.С. Ениколопова Российской академии наук,
чл.-корр. РАН, доктор химических наук,



Пономаренко С.А.

10 июня 2025

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук

На диссертационную работу **Горбуновой Екатерины Александровны**
«Исследование закономерностей образования и структуры полибензоксазинов»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной
специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

1,3-бензоксазины известны с 1940 – 1950-х г., однако широкое распространение они получили только начиная с 1990-х г., благодаря их способности к полимеризации при повышенных температурах без выделения низкомолекулярных побочных продуктов. Комплекс уникальных свойств, таких как около нулевая усадка при отверждении, низкая горючесть, высокие показатели прочности и модуля упругости, делает полибензоксазины отличной альтернативой традиционным термореактивным материалам, таким как фенолформальдегидные и эпоксидные смолы. И на сегодняшний день бензоксазины применяются в качестве основы перспективных одноупаковочных связующих для полимерных композиционных материалов, получаемых трансферными или препреговыми технологиями.

Однако, несмотря на обилие работ по синтезу и полимеризации бензоксазиновых мономеров, на данный момент пока остается не до конца понятным механизм полимеризации, что не позволяет надежно регулировать свойства полимеров и представляет собой барьер для коммерциализации бензоксазинов и связующих на их основе. Кроме того, большая часть исследований механизма и закономерностей полимеризации основаны на изучении свойств модельных монобензоксазинов. Работ, посвященных дибензоксазинам, имеющим

практическое значение, существенно меньше. Установление закономерностей полимеризации дибензоксазинов, а также образующейся химической структуры полидибензоксазинов является актуальной фундаментальной и практической задачей, поскольку позволит более эффективно выбирать рецептуру связующих и каталитические системы для полимерных композиционных материалов.

Научная новизна диссертации заключается в синтезе и исследовании новых дифункциональных бензоксазиновых мономеров на основе 3,3'- и 3,4'-диаминодифенилметана, установлении химической структуры сетчатых полибензоксазинов на основе 4,4'-диаминодифенилметана и гомологов фенола, также автором впервые предложена схема термической полимеризации бензоксазинов, включающая процессы передачи и обрыва цепи и объясняющая образование структур полииминного типа.

Теоретическая значимость представленных в диссертации результатов состоит в выявлении закономерностей и температурно-временных характеристик полимеризации 1,3-бензоксазиновых мономеров в качестве которых в диссертационной работе были выбраны дифункциональные бензоксазины на основе изомеров диаминодифенилметана и гомологов фенола, а также установлении химической структуры полидибензоксазинов.

Практическая значимость представленных в диссертации результатов состоит в применении установленных зависимостей образования химической структуры полибензоксазинов для осуществления обоснованного молекулярного дизайна мономеров и регулирования процессов полимеризации бензоксазинов при разработке технологичных связующих конструкционных и негорючих композиционных материалов.

Диссертационная работа Горбуновой Екатерины Александровны построена традиционным образом и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 134 страницах, содержит 37 рисунков, 12 таблиц, библиографический список из 140 наименований и 12 приложений.

Во введении соискателем четко сформулированы цель, научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, обозначены задачи, приведены сведения об апробации и публикациях по теме диссертации.

В литературном обзоре Е.А. Горбунова подробно проанализировала накопленный материал о способах синтеза бензоксазиновых мономеров, термической деструкции полибензоксазинов, а также их применении в промышленности. Особое внимание автор уделил разделам, посвященным механизмам образования и полимеризации бензоксазиновых мономеров, что необходимо для глубокого понимания приведенных процессов и описания найденных автором закономерностей формирования химической структуры полибензоксазинов. В целом, литературный обзор соответствует направлению выбранных автором исследований. Однако, автором недостаточно критически проанализированы

работы по каталитической полимеризации бензоксазинов и не приведены выводы по результатам литературного обзора.

В экспериментальной части приведены исходные вещества, их характеристики и способы очистки, методики синтеза бензоксазиновых мономеров, а также стандартные методы исследования.

Глава «Обсуждение результатов» представлена тремя разделами, посвященным синтезу бензоксазиновых мономеров, их термомеханическим характеристикам, полимеризации и химическому строению полибензоксазинов соответственно.

В первом разделе описан синтез бензоксазиновых мономеров. При этом автором были использованы как одностадийный метод для описанных в литературе бензоксазиновых мономеров, так и трехстадийный для получения и выделения новых бензоксазинов в высокочистом кристаллическом виде. Для подтверждения строения синтезированных соединений автором был применен комплекс современных методов анализа, таких как ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопия, ИК-спектроскопия, а также ^{13}C твердотельная ЯМР спектроскопия с вращением под «магическим» углом. Однако, отсутствуют данные по рентгеноструктурному анализу, который необходим для подтверждения строения новых синтезированных соединений.

Во втором разделе автор приводит термомеханические характеристики новых бензоксазиновых мономеров и полимеров на основе изомеров диаминодифенилметана с целью выявления влияния положения аминогруппы в исходном диамине на полимеризационную способность мономеров и термомеханические свойства полимеров, а также дает сравнительную оценку полученных результатов с известными результатами для бензоксазинов на основе изомеров бисфенола F. 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».

В третьем разделе приводится основная содержательная часть результатов. Дано описание выявленным закономерностям полимеризации бензоксазиновых мономеров на основе 4,4'-диаминодифенилметана и гомологов фенола, установлена их химическая структура в зависимости от времени и степени отверждения. Установлено участие *орто*-положений ариламиного фрагмента дифункциональных бензоксазиновых мономеров в реакциях образования метиленовых структур. Предложена схема термической полимеризации бензоксазинов, включающая процессы передачи и обрыва цепи и объясняющая образование структур полииминного типа.

Заключение диссертации содержит выводы и перспективы развития тематики работы. Сформулированные выводы основаны на результатах проведенных исследований, являются логичными и достоверными.

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).

Необходимо подчеркнуть, все указанные замечания носят дискуссионный или рекомендательный характер и не снижают **положительной оценки** рецензируемой диссертации.

Диссертация Горбуновой Екатерины Александровны «Исследование закономерностей образования и структуры полибензоксазинов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является самостоятельной завершенной 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».

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертационной работы.

Научные результаты диссертации Е.А. Горбуновой могут быть полезны в работе

следующих научных и образовательных учреждений, таких как Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, а также на производстве (АО «Композит», Московская обл., г. Королев; АО «ЮМАТЕКС», г. Москва и др.).

По теме диссертации Е.А. Горбуновой в соавторстве опубликовано 8 печатных работ, 3 из которых в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science, причем все 3 журнала входят в Q1/Q2 по SJR. Апробация результатов осуществлена их представлением в 5 докладах международных конференций.

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.

Отзыв составил:

Старший научный сотрудник лаборатории полимерных и композиционных материалов биомедицинского назначения ИСПМ РАН (протокол №5 от 06.06.2025)

ИСПМ РАН,

кандидат химических наук

 - Успенский Сергей Алексеевич
06.06.2025

Подпись старшего научного сотрудника лаборатории полимерных и композиционных материалов биомедицинского назначения, кандидата химических наук Успенского Сергея Алексеевича удостоверяю:

Ученый секретарь Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук.

Адрес: 117393, Россия, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70; телефон: +7(495)332-58-27, e-mail:

getmanovaev@ispm.ru; <https://www.ispm.ru/>.



 Елена Васильевна Гетманова