

В диссертационный совет
24.2.312.09,
созданный на базе
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Гришина Сергея Вячеславовича

«Термостойкие ароматические олигоэфиры на основе 4-гидроксибензойной кислоты», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Актуальность темы исследования. Технология получения суперконструкционных материалов постоянно совершенствуется с целью повышения эффективности переработки сырья и экологичности, поэтому не перестают быть актуальными работы, направленные на разработку новых подходов к получению термостойких полимеров с управляемыми свойствами.

Термостойкие жидкокристаллические полиэфиры - одно из востребованных направлений полимерной индустрии для применения в высокотехнологичных отраслях промышленности. Наибольший интерес представляют олигоэфиры на основе 4-гидроксибензойной кислоты в сочетании мезогенов и гибких спейсеров для реализации в олигоэфирах жидкокристаллического состояния.

Известно, что получение ароматических полиэфиров осложнено низкой активностью ароматических карбоновых кислот и температурой деструкции, близкой к температуре плавления. Все вышеизложенное обуславливает актуальность диссертационного исследования. Тематика диссертации является своевременной и имеет большую фундаментальную и практическую ценность для создания передовых полимерных материалов и технологий.

Цель исследования, сформулированная во введении диссертационной работы, соответствует заявленной теме и направлена на синтез и исследование структуры, термических и мезоморфных свойств ароматических олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты.

Научная новизна работы заключается в установлении кинетических параметров поликонденсации фенолового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты, и определении констант скоростей и энергии активации.

Получен ряд термостойких олигоэфиров на основе фенолового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты с различными гибкими спейсерами и установлено влияние гибких цепей на жидкокристаллическое состояние в олигоэфирах и химического строения олигоэфира на его термостойкость.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что синтезированные ароматические жидкокристаллические олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты имеют высокие результаты термической стабильности и оптимальные температурные интервалы для переработки и эксплуатации изделий. Выявлены и изучены оптимальные составы синтезированных олигоэфиров и предложены области их применения.

Степень достоверности результатов, полученных в ходе исследования, гарантирована комплексным применением современных физико-химических методов анализа, их взаимной корреляцией, а также соответствием существующим мировым научным публикациям.

Основные результаты работы по тематике диссертационного исследования изложены в 19 публикациях. Публикации, отражающие содержание работы, отвечают требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

В соавторстве опубликовано 2 статьи в отечественных рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертационных работ, а также 2 публикации в изданиях, индексируемых в Scopus. Работа прошла необходимую **апробацию**: результаты работы обсуждались на ряде конференций различного уровня (представлены 15 тезисов докладов в сборниках научных трудов и материалах конференций).

Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертационной работы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа Гришина С.В. изложена на 135 страницах, состоит из трех основных глав: аналитического обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов, а также оглавления, введения, заключения, списка литературы, условных обозначений и приложения. Работа содержит 168 ссылок на литературные источники, 23 таблицы, 111 рисунков и 31 уравнение.

Анализ содержания, оформления работы и её завершенность.

Во введении показана актуальность исследований в области жидкокристаллических полиэфиров и синтеза новых полимерных материалов с заданными свойствами. Приведены положения, выносимые на защиту, а также сведения о публикациях и апробации работы.

Первая глава (Литературный обзор) содержит достаточно полный и актуальный материал, посвященный различным технологиям синтеза жидкокристаллических полимеров, а также мономерным системам, которые применяются в процессе получения полиэфиров. Проведенный анализ литературы позволил автору поставить цель, определить основные задачи и выбрать вектор исследований диссертационной работы.

Во второй главе, представлены характеристики объектов исследования и исходных веществ, методики синтеза олигоэфиров различного строения. Также приведены методики используемых в работе методов анализа: ИК- и ЯМР-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, поляризационной оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа и физико-механических методов исследования.

Третья глава (Обсуждение результатов) состоит из нескольких разделов. *Первый раздел* посвящен олигоэфирам на основе 4-гидроксибензойной кислоты и фенилового эфира 4-гидроксибензойной кислоты. Результаты комплексного исследования свойств полученных материалов показали, что наиболее предпочтительным мономером является фениловый эфир 4-гидроксибензойной кислоты.

Второй раздел посвящен олигоэфирам на основе 4-гидроксибензойной кислоты в сочетании с терефталевой кислотой и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропаном, изофталевой кислотой и гидрохиноном.

Третий раздел содержит результаты олигоэфиров на основе 4-гидроксибензойной кислоты, 1,5-дигидроксинафталина, изофталевой и терефталевой кислот.

Четвертый раздел - олигоэфиры на основе 4-гидроксибензойной кислоты, 2,2'-дифеновой кислоты гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана.

Пятый раздел посвящен олигоэфиром на основе 4-гидроксибензойной кислоты, 4,4'-оксибисбензойной кислоты, гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана.

В **Заключении** работы автор формулирует выводы, которые полностью отражают результаты выполненного исследования и соответствуют поставленным задачам, а также имеют научную и практическую значимость.

Таким образом, на основании проведенных автором исследований, можно сделать заключение, что представленная работа является завершенным научно-квалификационным исследованием, в ходе выполнения которого решена важная научно-практическая задача, заключающаяся в создании научных и технологических основ синтеза жидкокристаллических термостойких олигоэфиров на основе 4-гидроксибензойной кислоты.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертационной работе, обеспечивается использованием комплекса современных методов исследования, отвечающим поставленным задачам.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1. На стр. 69 было бы правильно указать время реакции и соответствующие значения молекулярной массы (ММ) образцов А1-1, А1-2, А1-3 в тексте перед рисунками 3.7-3.12. Демонстрация этих данных только на 72 странице затрудняет

анализ результатов. На странице 64 говорится, что максимальное значение молекулярной массы для олигоэфира А1 составляет 1680 и 840 а.е.м. и олигоэфира А2 соответственно, также на рисунке 3.3 можно заметить, что после 12 часов синтеза не наблюдается дальнейшее повышение молекулярной массы для обоих олигоэфиров. В связи с чем возникает вопрос, каким методом была достигнута молекулярная масса 960 а.е.м. для олигоэфира А1-4 и 1800 а.е.м. для олигоэфира А2-1?

2. На странице 72, в комментариях к таблице 3.3 уместно было бы привести объяснение причин значительного снижения значения T_0 для образца с наиболее высокой ММ (А1-1).
3. Автор утверждает, что с увеличением молекулярной массы образцов А2-(1-4) наблюдается увеличение термостабильности, однако судя по рисунку 3.8 на странице 70 в диссертации наименьшей термостабильностью обладает олигомер А2-1 с молекулярной массой 1800 а.е.м.
4. На странице 74 приводятся исследования по лиотропному полиморфизму олигоэфира 4-ГБК в серной кислоте. Олигоэфир полностью растворяли в концентрированной серной кислоте при 143 °С. Известно, что при растворении ароматических полимеров в концентрированной серной кислоте уже при комнатной температуре протекает реакция сульфирования, степень которой увеличивается с увеличением температуры и выдержки в данном растворителе. Исследовали ли вы дальнейшие свойства олигоэфира А1 после растворения в серной кислоте, проявлял ли в дальнейшем данный образец жидкокристаллические свойства?
5. На странице 78 следовало бы указать условия получения изделий методом прессования, а именно температуру, давление и время формования. Особенно важное значение это приобретает в свете того, что на стр. 79 утверждается, что переработка олигоэфира А2 сопровождается постполиконденсацией, что определяет эксплуатационные характеристики изделия. Однако, на странице 86 указано, что увеличение содержания концевых групп приводит к термодеструкции олигоэфира, тем самым снижая его термостойкость. В связи с этим важно изучить влияние температуры и времени формования на ММ и

механические свойства. Также интерес представляют механические свойства олигоэфира А1. Чем обусловлено отсутствие данных по его эксплуатационным характеристикам?

6. В таблице 3.8 на 78 странице следовало бы указать конкретные марки и производителя используемых для сравнения полиэфиркетона (ПЭК) и полиэфирэфиркетона (ПЭЭК), так как приведенные значения плотности для ПЭК и ПЭЭК скорее соответствуют наполненным маркам, которые содержат стеклянные или углеродные волокна. Вместе с тем, хорошо известно, что плотность ненаполненных марок ПЭК и ПЭЭК, со степенью кристалличности 30-40 %, не превышает 1,33 г/см³. Также несколько завышены значения модуля упругости и прочности, в особенности для ПЭЭК, что, вместе с низким относительным удлинением, также указывает на содержание наполнителя. При этом уместно было бы привести кривые деформации для олигоэфира А2, чтобы увидеть характер разрушения синтезированного материала.

7. На странице 86 цитата: *«Согласно справочным данным, термическая стойкость полимеров, содержащих в основной цепи только кратные связи и связи С-гетероатом, выше, чем у полимеров, содержащих С-С одинарные связи. В данной работе С-С связи присутствуют в составе олигоэфира Б1, хотя его термостабильность оказалась выше, чем у олигоэфира Б2, что вероятнее всего связано с различиями в молекулярной массе образцов»*. Однако, исходя из рисунков 3.27 и 3.28 наименьшей термостабильностью все же характеризуется образец Б1, синтезированный с фрагментами бисфенола А, что согласуется с литературными источниками.

8. На основании данной диссертации были опытно внедрены в производство пленки на основе жидкокристаллических олигоэфиров 4 - гидроксibenзойной кислоты, проявляющие анизотропные диэлектрические свойства (глава 3.2.3 Фазовые переходы). В связи с чем возникает вопрос, какая структура была выбрана для внедрения в производство? Для наглядности можно было бы привести в диссертационной работе результаты исследований пленок по их анизотропным диэлектрическим свойствам в зависимости от состава, на

основании чего данные олигоэфирны были рекомендованы для внедрения в производство.

9. Каково оптимальное содержание 1,5-дигидрокси-нафталина в сополимерах С1 и С2? Варьировали ли вы его содержание?

Сделанные замечания не затрагивают основные положения работы и не влияют на положительную оценку диссертационной работы. Достоверность результатов исследования и корректность сформулированных выводов не вызывает сомнений. Работа выполнена на высоком уровне, а ее результаты представляют научный и практический интерес.

Считаю, что по актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Гришина С.В. «Термостойкие ароматические олигоэфирны на основе 4-гидроксибензойной кислоты» соответствует всем требованиям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Гришин Сергей Вячеславович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Доктор химических наук,
профессор, и.о. проректора по НИР
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский
государственного университета
им. Х.М. Бербекова»

02.00.06. Высокомолекулярные соединения


Хаширова Светлана Юрьевна

20.02.2024
E-mail: new_kompozit@mail.ru

Тел.: 8(8662) 72-30-48

360001, КБР, г. Нальчик, ул. Толстого 186

Подпись С.Ю. Хашировой ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский
государственного университета
им. Х.М. Бербекова»



Ашинова Ирина Викторовна

Вход № 05-7844
«27» 02.2024

