

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.312.09,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»,  
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ  
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК  
аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета 13 марта 2024 г. № 2

О присуждении Гришину Сергею Вячеславовичу, гражданину  
Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Термостойкие ароматические олигоэфирны на основе 4-гидроксibenзойной кислоты» по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов принята к защите 13.12.2023(протокол заседания № 32)диссертационным советом 24.2.312.09, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68, приказ Минобрнауки России о создании совета №1351/нк от 24.10.2022).

Соискатель Гришин Сергей Вячеславович, 15 июля 1995 года рождения, в 2019 году окончил магистратуру в ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», в 2023 году окончиласпирантуру очной формы обучения в ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», в настоящее время работает преподавателем в Казанском технологическом колледже ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре технологии переработки полимерных композиционных материалов ФГБОУ ВО «Казанский

национальный исследовательский технологический университет»,  
Минобрнауки России.

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор,  
Дебердеев Тимур Рустамович, главный технолог по локализации ООО  
«Инновационно-технологический центр «АВТОТОР».

Официальные оппоненты:

Хаширова Светлана Юрьевна, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ  
ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет  
им. Х.М. Бербекова», и.о. проректора по научно-исследовательской работе;

Андреева Татьяна Ивановна, доктор технических наук, доцент, Акционерное  
общество «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова», первый заместитель  
генерального директора;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, г. Москва, в своем  
положительном заключении, подписанном Кузнецовым Александром  
Алексеевичем доктором химических наук, профессором, главным научным  
сотрудником, заведующим лабораторией №3 (термостойких термопластов),  
указала, что диссертация Гришина С.В. «Термостойкие ароматические  
олигоэфирсы на основе 4-гидроксибензойной кислоты», представленная на  
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности  
2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и  
композитов, является самостоятельным, законченным научно-  
квалификационным исследованием, в котором решена важная научно-  
практическая задача разработки усовершенствованной технологии получения  
жидкокристаллических полиэфиров. По актуальности, объему и уровню  
проведенных исследований, научной новизне, теоретической и практической  
значимости диссертационная работа соответствует требованиям,  
предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно п. 9 «Положения о

порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013г. №842. Автор диссертации Гришин С.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Соискатель имеет 19 опубликованных работ, все по темедиссертации, общим объемом 4,3 печ.л. (личный вклад автора 75%), из них 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, одна из которых в издании категории К-1, 2 статьи в изданиях, входящих в международную базу данных Scopus, 15 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

В работах соискателя приведена информация по получению термостойких ароматических жидкокристаллических ароматических олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты. В работах описывается возможность образования жидкокристаллического состояния синтезированных олигоэфиров, которая определяется оптимальной комбинацией мезогенов, гибких спейсеров и фрагментов, создающих изгибы в основной цепи.

Диссертация не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем ученой степени работах. В диссертационной работе отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора или источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных соискателем в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Гришин С.В. Амфотропное поведение олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты / Гришин С.В., Карбушева Д.В., Каримова Л.К., Дебердеев Т.Р., Дебердеев Р.Я. // Вестник технологического университета. - 2023. №6 –С.10-14.

2. Deberdeev T.R. Experimental investigation on the thermal resistance of thermotropic aromatic oligoesters / T.R. Deberdeev, L.K. Karimova, D.V.

Kochemasova, S.V. Grishin, A.A. Shinkarev, A.I. Akhmetshina // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 887. – №1 – P. 1–5.

3. Deberdeev T.R. Thermotropic copolyesters based on polyethylene terephthalate and 4-hydroxybenzoic acid for high modulus fibers / T.R. Deberdeev, A.I. Akhmetshina, S.V. Grishin // Key Engineering Materials. – 2021. – V. 1942. – №5. – P. 320–328.

4. Карбушева Д. В. Исследование термических свойств полиэфира на основе 4-гидроксibenзойной кислоты / Д. В. Карбушева, Е.В. Шорников, С.В. Гришин, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина, Т.Р. Дебердеев // Вестник технологического университета. – 2021 – №5. – С. 26–30.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы: от к.х.н., доцента, Биличенко Ю.В., и.о. заведующего кафедрой химической технологии пластических масс ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (г.Москва); д.т.н., профессора, Каблова В.Ф., профессора кафедры химической технологии полимеров и промышленной экологии Волжского политехнического института (филиал) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (г.Волжский); к.х.н. Зайченко Н.Л., заведующего лабораторией химии реакционноспособных олигомеров и полифункциональных светочувствительных материалов отдела полимеров и композиционных материалов Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г.Москва); д.х.н., профессора, Ахметханова Р.М. профессора кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии ФГБОУ ВО «Уфимский Университет Науки и Технологий»; д.х.н., профессора Симонова-Емельянова И.Д., заведующего кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»; д.х.н. Амировой Л.М., профессора кафедры производства летательных аппаратов ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет им. А.Н.Туполева – КАИ».

*Все отзывы положительные.* В отзывах отмечено, что результаты работы Гришина С.В. представляют интерес для практического применения термотропных жидкокристаллических полиэфиров. Практическую значимость имеют представленные в автореферате результаты, связанные с модификацией ароматических ЖК олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, позволяющие получить высокие результаты термической стабильности и оптимальные температурные интервалы для переработки и эксплуатации изделий.

В качестве основных вопросов и замечаний по содержанию автореферата отмечено:

1. Из текста автореферата не ясно, какова молекулярная масса олигомеров, полученных на базе 4-гидроксibenзойной кислоты и фенилового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты и каково влияние на этот показатель способа синтеза? (Каблов В.Ф., Кочетков В.Г.)

2. Чем объясняется выбор в качестве мономера 1,5-дигидроксинафталина, если, например, 1,3-изомер имеет меньшую температуру кипения, что позволит вести процесс при более низких температурах? (Каблов В.Ф., Кочетков В.Г.)

3. В автореферате приведены условия синтеза только олигоэфира А1. Непонятно при каких условиях получали остальные олигомеры? (Биличенко Ю.В.)

4. В автореферате не приведены значения молекулярных масс олигоэфиров. (Биличенко Ю.В.)

5. Автор указывает, что некоторые образцы обладают нематической жидкокристаллической фазой. Данный вывод основывается только на микрофотографиях и наличии характерного пика на термограмме. Для более точного определения типа мезофазы используются данные рентгеноструктурного анализа (Ахметханов Р.М.)

6. Автор в автореферате не корректно использует выражение «подбор оптимальных параметров», установление «взаимосвязи» структуры

со свойствами и т.д. Закономерности и параметры исследуются, изучаются, а не «подбираются»... Термин «взаимосвязь» применяется не верно? (Симонов-Емельянов И.Д.)

7. Цель работы должна включать комплекс технологических и эксплуатационных характеристик, которые автор изучал в работе. (Симонов-Емельянов И.Д.)

8. Физико-механические свойства полиэфиров приведены только для первой группы, а для остальных полиэфиров данные отсутствуют, что не позволяет сравнить их свойства с имеющимися промышленными аналогами. (Симонов-Емельянов И.Д.)

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, компетенцией в вопросах, имеющих отношение к теме работы, а также способностью профессиональной оценки научно-практической значимости диссертационного исследования.

Ведущая организация известна своими достижениями в области высокоэффективных механохимических твердофазных синтезов и методов модификации полимерных материалов, оригинальные подходы и методы получения многофункциональных полимерных композитов, а также многих других областях, относящихся, в том числе к синтезу высокомолекулярных соединений. Исследования в данной области отражены в публикациях ученых ведущей организации (Кузнецов А.А., Зиновьев А.В., Гильман А.Б. Орлова А.М., Колесников Т.И., Абрамов И.Г. и др.) в российских и международных изданиях (Polymer, PolymerBulletin, PolymerScience, Высокомолекулярные соединения, Перспективные материалы, Известия Академии наук, Успехи химии). Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

*разработаны* новые ароматические термотропные жидкокристаллические

олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты путем высокотемпературной каталитической переэтерификации фенолового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты;

*показана* возможность использования реакции поликонденсации фенолового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты для синтеза олигоэфиров при тех же условиях, что и ацетоксибензойной кислоты, применяемой в промышленности;

*установлена* возможность образования жидкокристаллического состояния олигоэфиров, которая определяется оптимальной комбинацией мезогенов, гибких спейсеров и фрагментов, создающих изгибы в основной цепи, как это наглядно показано на примере терефталевой, изофталевой, 2,2'-дифеновой, 4,4'-оксибисбензойной кислот, а также 1,5-дигидроксинафталина, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана и гидрохинона;

*выявлено*, что синтезированные образцы олигоэфиров обладают высокой термостабильностью.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

*показана* возможность получения ароматических термотропных жидкокристаллических олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты путем высокотемпературной каталитической переэтерификации фенолового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

*разработаны* четыре ряда ароматических термотропных жидкокристаллических олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, имеющие высокие термические и эксплуатационные характеристики, переработка которых возможна при температуре ниже температуры изотропизации, что связано с наличием мезофазы;

*определены* перспективы использования полученных термотропных жидкокристаллических олигоэфиров в качестве термостойкого суперконструкционного материала специального назначения для электроники

и машиностроения.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила**, что работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, результаты основаны на экспериментальных данных, полученных с использованием современного оборудования и методов исследования.

*Теория* построена на известных фактах и базируется на установленных закономерностях по тематике исследования, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по направлению диссертационной работы.

*Идея* базируется на анализе литературных данных, связанных с синтезом ароматических полиэфиров, проявляющих жидкокристаллические свойства.

*Использованы* современные методы анализа, такие как ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия, ДСК, термогравиметрический анализ, рентгеноструктурный анализ, поляризационная оптическая микроскопия, термомеханический анализ, физико-механические испытания.

*Выводы* обоснованы и достоверны; полученные результаты являются воспроизводимыми, согласуются между собой и не противоречат литературным данным.

**Личный вклад соискателя** заключается в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке научных выводов, подготовке результатов исследований к публикациям и обсуждению результатов исследований на международных и всероссийских конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания, в частности: на ЯМР спектрах присутствуют полосы, характерные для растворителя и экстрагентов, что не позволяет точно определить химическую структуру; не совсем корректно говорить об образовании жидкокристаллического состояния только по термограммам ДСК и снимкам в поляризованном свете; некорректно говорить о высокой термостойкости синтезированных образцов, так как часть из них имеют низкие значения



температуры плавления.

Соискатель аргументированно ответил на прозвучавшие в ходе заседания замечания и вопросы. С рядом высказанных замечаний соискатель согласился.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в профильных научно-исследовательских институтах, занимающихся разработкой термостойких полимерных материалов, например, ФГБОУ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, ФИЦ Химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, АО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», на химических факультетах ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» и «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, а также на промышленных предприятиях, выпускающих полимерную продукцию, например, АО «Казанский завод синтетического каучука», ПАО «Нижнекамскнефтехим».

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов: п.п. 1,6.

Диссертационным советом сделан вывод, что диссертация Гришина С.В. соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России (постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции), является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научно-практическая задача синтеза ароматических термотропных жидкокристаллических полиэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, которые могут быть использованы в качестве суперконструкционного термостойкого полимерного материала для электроники.

На заседании 13.03.2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Гришину Сергею Вячеславовичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов за решение задачи по синтезу новых ароматических термотропных жидкокристаллических полиэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, используемых в качестве суперконструкционного термостойкого полимерного материала для электроники.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 7 докторов наук по специальности, рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 21, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного  
совета 24.2.312.09

Вольфсон Светослав Исаакович

Ученый секретарь диссертационного  
совета 24.2.312.09

Черезова Елена Николаевна



13марта 2024 г.