

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Кочемасовой Дарьи Владимировны

«Синтез и физико-химические свойства олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, ароматических двухосновных кислот, нафтола и фенолов различного строения», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Актуальность диссертационного исследования

Развитие современных технологий выдвигает особые требования к полимерным материалам, такие как высокая тепло- и термостойкость, сохранение механических свойств в широком диапазоне температур, огнестойкость, устойчивость к различным видам излучений и механическим воздействиям. Среди таких термостабильных полимерных материалов особое место занимают ароматические полиамиды (полиарамиды) и полиэфиры. Так, высокая прочность полиараamidных волокон (Kevlar, Nomex, СВМ, Русар и др.), получаемых из жидкокристаллического (ЖК) лиотропного раствора, способствует их активному применению в качестве армирующего материала для высокопрочных композитов. Термотропные ароматические ЖК сополиэфиры (типа Vectra) благодаря низкой вязкости расплава используют для литья сложных конструкций и получения пленок и волокон. При этом оба этих класса полимеров обладают высокими барьерными характеристиками, связанными с упорядоченностью упаковки полимерных цепей в материале. В то же время, полиэфирамиды, обладающие полезными характеристиками обоих вышеупомянутых классов полимеров, не нашли пока широкого практического применения, в том числе, из-за особенностей синтеза и сложности их переработки. Диссертационная работа Кочемасовой Д.В. посвящена синтезу ряда лиотропных жидкокристаллических ароматических олигоэфирамидов, основанных на простом и доступном мономере – 4-аминобензойной кислоте, и исследованию их физико-химических свойств, что является важным шагом к разработке синтеза соответствующих полимеров. Тема работы весьма актуальна, особенно, в связи с недоступностью в РФ в настоящее время таких материалов, как ЖК сополиэфиры типа Vectra, применяемых, например, для оболочек высотных аэростатов. Актуальность темы диссертационной работы подтверждается и соответствием основных разделов исследования стратегии развития

химического и нефтехимического комплексов до 2030 года, сформулированной с учетом национальных стратегических задач и целей, определенных указом Президента Российской Федерации от 21 июля 2020 года №474 "О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года".

Достоверность результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе

Научные положения, выводы и рекомендации, изложенные в диссертации, обоснованы достаточно глубоко благодаря использованию комплекса методов исследования. В процессе решения поставленных задач применялись различные подходы, включая анализ и обобщение литературных данных, синтез полимерных композиций и изучение их свойств с использованием современных физико-химических методов анализа: инфракрасной и ядерной магнитной резонансной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, поляризационной оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа, а также физико-механических методов исследования. Этот многоаспектный подход обеспечивает надежную основу для выводов и рекомендаций, сделанных в рамках диссертационного исследования.

Результаты диссертационного исследования обсуждались на конференциях разного уровня, по итогам обсуждения опубликовано 5 тезисов докладов в сборниках научных трудов. На основе теоретических результатов, представленных в диссертации, опубликованы 2 статьи, в изданиях, рекомендованных ВАК, и 1 статья в издании, индексируемом в базе данных Web of science. Публикации в полной мере передают содержание диссертации.

Научная новизна и практическая значимость исследований

Практическая значимость результатов данного исследования проявляется в возможности эффективной переработки олигоэфирамидов из раствора при невысоких температурах, что существенно облегчает процесс их превращения в готовые изделия и разнообразит ассортимент доступных на рынке термостойких полиэфирамидов. Анализ физико-химических свойств олигоэфирамидов и сопоставление их с характеристиками промышленных полимерных продуктов позволяют предположить, что потенциальным применением олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты может

быть получение термостойких волокон специального назначения, что ти отражено в Приложении к диссертации. Исследованы термическое и мезоморфное поведение материалов, что способствует расширению знаний о влиянии структуры, способа синтеза и других параметров на свойства олигоэфирамидов.

Достоверность полученных результатов подтверждается обширным массивом экспериментальных данных и применением современных физико-химических методов анализа, что создает уверенность в обоснованности научных положений и выводов, сделанных в ходе обсуждения результатов исследования.

Работа Кочемасовой Д.В. представляет собой значимый вклад в изучение кинетических закономерностей реакций поликонденсации 4-аминобензойной кислоты и фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты. В ходе исследования были рассчитаны константы скорости и энергия активации, что позволило получить глубокое понимание химических процессов на молекулярном уровне. Благодаря применению метода каталитической поликонденсации удалось синтезировать 10 олигоэфирамидов на основе фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты. Особенно важно то, что использование определенных сочетаний мономеров способствует улучшению их растворимости в различных растворителях и не оказывает существенного влияния на термическую стабильность, что открывает новые перспективы для их применения. Все эти результаты представляют собой научную новизну исследования, вносящего значительный вклад в развитие области химии полимеров.

Объем и содержание диссертационной работы

Диссертационная работа включает в себя введение, три главы, заключение, список сокращений и условных обозначений и список из 198 источников, содержит 47 таблиц и 130 иллюстраций. Объем диссертации – 178 страниц.

Во введении подробно аргументируется актуальность темы диссертационного исследования, приводится анализ научной проблемы, формулируется цель диссертационного исследования, изложены задачи, необходимые для ее достижения.

В первой главе представлен литературно-аналитический обзор, в котором представлены свойства термостойких полиэфирамидов и

исследовательские тенденции в области синтеза и изучения свойств ароматических полиэфирамидов. Автор провел критический анализ литературы, что позволило сформулировать цель и определить основные задачи диссертационного исследования.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой приводятся исходные вещества и методики их получения и подготовки, оборудование, методики анализа получаемых образцов: ИК- и ЯМР-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, поляризационной оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа.

В третьей главе, представлено обсуждение результатов, в котором автор обобщает результаты решения поставленных задач. Глава разделена на разделы, где отображены свойства и основные выводы по полученным олигоэфирамидам. Первый раздел посвящен олигоэфирамидам на основе 4-аминобензойной кислоты. Вторым разделом олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, изофталевой и терефталевой кислот, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана. Третий раздел содержит результаты олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, 2,2'-дифеновой кислоты, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана. Четвертый раздел - олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты, 4,4'-оксибисбензойной кислоты, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана. Пятый раздел посвящен олигоэфирамидам на основе 4-аминобензойной кислоты, 1,5-дигидроксинафталина, терефталевой и изофталевой кислот.

Также в работе содержатся **список сокращений и условных обозначений, список литературы и приложение** (акт о внедрении термостойких олигоэфирамидов на предприятии АО «МИПП НПО Пластик»).

Работа Кочемасовой Д.В. является, безусловно, интересной и перспективной. Впервые методом каталитической поликонденсации получены олигоэфирамиды на основе доступного мономера 4-аминобензойной кислоты растворимые в апротонных полярных растворителях и серной кислоте. С помощью ИК-спектроскопии и ¹H ЯМР-спектроскопии доказано формирование соответствующих структур олигоэфирамидов, произведена оценка их молекулярной массы. При этом

получен гомоолигомер на основе 4-аминобензойной кислоты, являющийся аналогом олигомера Kevlar, сравнимый с соответствующим полимером по термостойкости. Исследованы кинетические закономерности реакций поликонденсации 4-аминобензойной кислоты и фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты. Показано, что хорошая растворимость олигоэфирамидов в серной кислоте, а также в полярных апротонных растворителях позволяет их использовать в прядильном и литейном производстве. Детально изучены физико-химические свойства синтезированных олигоэфирамидов, определены температуры стеклования и плавления. Обнаружена оптическая активность олигоэфирамидов в различных растворителях. Установлены температурные и концентрационные характеристики фазовых переходов олигоэфирамидов в полярных апротонных растворителях и серной кислоте, приводящие к анизотропии свойств в олигоэфирамидах. При этом картина оптической активности образцов в поляризованном свете была близка по текстуре к лиотропным жидким кристаллам, что позволяет отнести синтезированные в работе олигоэфирамиды к ЖК-олигомерам.

Тем не менее, как и ко всякой хорошей работе, к диссертации Кочемасовой Д.В. возникает ряд замечаний, или вопросов, которые не затрагивают принципиальных моментов работы, имеют, скорее, дискуссионный характер и пожеланий на будущее и не влияют на конечную высокую оценку диссертационной работы.

1. В таблицах 3.5, 3.14, 3.28 и 3.35 проводится сравнение результатов ТГА синтезированных олигоэфирамидов с промышленными полимерами. И если сравнение гомоолигомера на основе 4-аминобензойной кислоты (аналог олигомера Kevlar) можно сравнивать с полимером Kevlar (табл. 3.5), то уже в этой таблице сравнение со свойствами полимеров принципиально других химических структур выглядит не вполне корректным. Сравнение свойств олигоэфирамидов с полиарамидом Nomex (табл. 3.14 и 3.28) также выглядит эффектно, но с точки зрения химической структуры элементарного звена непонятно. И, наконец, в табл. 3.35 сравнение проводится уже с ЖК-сополиэфирами типа Vectra. Хотелось бы большего понимания принципа выбора конкретных полимеров разных химических структур для сравнения физико-химических свойств.
2. Значения молекулярной массы олигомеров (табл. 3.41, раздел 3.6) при сильно различающихся молекулярных массах элементарного звена

олигомера, не являются универсальным показателем для сравнения. Желательно было бы привести в таблице оценки методом ЯМР степени полимеризации каждого из образцов, которые разбросаны по тексту в обсуждении результатов по каждому из олигомеров. Так, наиболее термостойкий образец 1 – это тетрамер, а образец 10 – димер. Связаны ли особенности физико-химических свойств олигоэфирамидов со степенью полимеризации?

3. Непонятно, на основании каких экспериментальных (кроме температуры стеклования) или расчетных данных утверждается, что: «2,2`-дифеновая кислота способствует понижению жесткости цепи ароматических олигоэфирамидов». В целом, говорить о жесткости цепи для олигомеров из нескольких звеньев не вполне корректно. Хотя, конечно, интуитивно понятно, что конформация молекул в растворе тримеров на основе 2,2`-дифеновой кислоты должна быть более свернутой, чем жесткого линейного тетрамера 4-аминобензойной кислоты.
4. Автор в Заключение пишет: «Ввиду наличия реакционноспособных концевых групп, предполагается возможность наращивания молекулярной массы и повышения термической стабильности». Есть ли какие-либо указания (помимо литературных данных) на увеличение молекулярной массы и повышение термостабильности в результате каких либо манипуляций с образцами олигоэфирамидов?
5. Наконец, хотелось бы понять, какие из олигоэфирамидов были использованы для получения волокон, для которых был составлен акт о внедрении? И какие механические характеристики для этих волокон были получены?

Заключение

Диссертация Кочемасовой Дарьи Владимировны является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенного автором исследования решена важная научно-практическая задача, заключающаяся в модернизации метода синтеза ароматических лиотропных жидкокристаллических олигоэфирамидов и исследование их физико-химических свойств.

Диссертационная работа Кочемасовой Дарьи Владимировны обладает высокой научной новизной и практической ценностью. По актуальности темы, объему и содержанию исследования данная работа соответствует критериям, которым должна отвечать диссертация на соискание ученой

степени кандидата наук, установленным п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор, Кочемасова Дарья Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник лаборатории мембранного газоразделения
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева
Российской академии наук

Алентьев Александр Юрьевич
«04» апреля 2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 6475927(*210); +7(916) 2016855;

e-mail: Alentiev@ips.ac.ru; Alentiev1963@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация:

05.17.18 – Мембраны и мембранные технологии, химические науки

Адрес места работы:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, дом 29

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Тел. +7(495) 954-42-67 ; e-mail: tips@ips.ac.ru

Подпись д.х.н., профессора Александра Юрьевича Алентьева заверяю

Ученый секретарь ИИХС РАН
д.х.н., доц. Ю. В. Костина



Вход. № 05-7954
« 05 » 04 20 24 г.
подпись