

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Кочемасовой Дарьи Владимировны «Синтез и физико-химические свойства олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, ароматических двухосновных кислот, нафтаола 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

Ароматические полиамиды являются важнейшим классом термостойких полимеров, широко известных прежде всего благодаря высокопрочным и высококомодульным арамидным волокнам, имеющим выдающиеся свойства. Среди востребованных направлений полимерной индустрии особый интерес вызывают ароматические полиамиды на основе 4-аминобензойной кислоты в сочетании с различными мономерами. Известно, что многие ароматические полиамиды характеризуются отсутствием перехода в термопластичное состояние и плохой растворимостью, что затрудняет их переработку в изделия. С другой стороны, в ряду жестких ароматических сложных полиэфиров и полиамидов встречается довольно много полимеров, способных переходить в термотропное или лиотропное мезофазное состояние, что может оказаться полезным для переработки в изделия из раствора или из расплава. Поэтому разработка структур ароматических полиамидов, которые сохраняя термическую стабильность обладали бы лучшей технологичностью переработки, а также поиск новых методов синтеза данных полимеров, являются актуальной задачей.

Научная новизна заключается в том, что синтезированы 10 новых олигоэфирамидов на основе фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты методом каталитической поликонденсации и показано, что используемые сочетания мономеров за счет ослабления межмолекулярного взаимодействия

способствуют их хорошей растворимости в полярных апротонных растворителях и серной кислоте, дают возможность реализации лиотропного жидкокристаллического состояния и не оказывают существенного влияния на термическую стабильность.

Изучена кинетика поликонденсации некоторых пар мономеров. Представлены кинетические закономерности реакций поликонденсации 4-аминобензойной кислоты и фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты, рассчитаны константы скорости и энергия активации.

Практическая значимость полученных результатов заключается в получении ряда лиотропных ароматических олигоэфирамидов различного строения и модернизации способа их получения. Способность полученных олигоэфирамидов образовывать лиотропные жидкие кристаллы в растворе при невысоких температурах значительно облегчает процесс их переработки в конечные изделия и расширяет ассортимент доступных на рынке термостойких материалов. Сравнение комплекса изученных свойств с аналогичными характеристиками промышленных продуктов позволяет предположить о потенциальном использовании олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты в качестве термостойких волокон специального назначения. В ходе исследования также выявлены и изучены термическое и мезоморфное поведение материалов, что способствует расширению фундаментальных знаний о влиянии структуры, методов синтеза и других параметров на свойства олигоэфирамидов, внося значимый вклад в развитие данной области науки.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных физико-химических методов анализа, что не оставляет сомнений в обоснованности научных положений и выводов, сформулированных при обсуждении результатов.

. Апробация основных результатов работы.

Основные результаты работы по тематике диссертационного исследования изложены в 8 публикациях, в том числе, индексируемых в базе

Web of Science (1 статья), находящихся в списке журналов, рекомендованных ВАК (2 статьи), индексируемых в и 5 тезисов докладов в сборниках научных трудов и материалах конференций

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

Общая характеристика работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), раздела обсуждения результатов (глава 3), заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложения. Содержание работы изложено на 178 страницах, она включает 47 таблиц, 130 рисунков, 29 уравнений. Библиографический указатель состоит из 198 наименований. Также в работе содержатся список сокращений и условных обозначений, список литературы и приложение.

Работа построена по классической схеме.

Во Введении показана актуальность исследований в области синтеза ароматических полиамидов. Сформулирована новизна, практическая значимость. 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 ароматических полиамидов, их характеристикам, особенностям структуры и свойств, областям применения, а также мономерным системам, которые применяются для получения полиамидов. Значительное внимание уделено ЖК-полиэфирам и полиэфиримидам. Проведен анализ большого количества публикаций. Обзор написан хорошим языком, вполне профессионально, читать его было очень интересно.

Обзор литературы вполне логично заканчивается постановкой цели диссертационного исследования и формулировкой основных задач для ее достижения.

Во второй главе, которая называется «Экспериментальная часть», представлены характеристики объектов исследования и исходных веществ, методики синтеза олигоэфирамидов различного строения. Также приведены методики используемых в работе методов анализа: ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГА), поляризационной оптической микроскопии, (ПОМ) рентгеноструктурного анализа и физико-механических методов исследования. Список использованных инструментальных методов разнообразен и свидетельствует о широком методическом кругозоре диссертанта.

Третья глава, «Обсуждение результатов», состоит из нескольких разделов. Первый раздел посвящен олигоэфирамидам на основе 4-аминобензойной кислоты, второй раздел - олигоэфирамидам на основе комбинации 4-аминобензойной кислоты, изофталевой и терефталевой кислот, гидрохинона и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана. Третий раздел содержит результаты по синтезу и исследованию свойств олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, 2,2'-дифеновой кислоты, гидрохинона и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана. Четвертый раздел - олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты, 4,4'-оксибисбензойной кислоты, гидрохинона и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана. Пятый раздел посвящен олигоэфирамидам на основе 4-аминобензойной кислоты, 1,5-дигидроксинафталина, терефталевой и изофталевой кислот.

Для каждого типа синтезированных полимеров проведена характеристика структуры методами ^1H ЯМР, ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции в широких углах, исследована термическая стабильность методом ТГА. Также исследована растворимость в различных органических растворителях зафиксировано образование лиотропных ЖК-состояний методами ПОМ и ДСК. Проведены кинетические исследования процесса синтеза полиэфирамидов, определены константы скорости реакции и энергии активации поликонденсации.

В Заключении представлены выводы по работе. Они полностью отражают содержание работы и являются обоснованными.

По диссертации можно сделать следующие замечания

- 1) Синтезированные в работе олигоэфирамиды имеют весьма низкие молекулярные массы – соизмеримые с 10^3 , тогда как для использования образцов в качестве механически прочных конструкционных полимеров молекулярная масса должна быть по крайней мере на десятичный порядок выше. Необходим комментарий автора, можно ли использовать развиваемый подход для синтеза полимеров с такой молекулярной массой. Что лимитирует рост цепи – кинетические или термодинамические факторы?
- 2) Обычно при исследовании термических свойств полимеров метод ДСК используют к образцам полимеров, выделенным и тщательно очищенным от следов растворителя во избежание дополнительных факторов, которые могут влиять на вид термограммы. Напротив, в настоящей работе автор применяет метод ДСК применительно к двухфазной системе полимер-растворитель. С одной стороны, это очень смелый и нетривиальный подход, с другой стороны, возникающие при этом очевидные осложнения, влияющие на термограмму ДСК такие как теплота растворения и потеря тепла на испарение никак не обсуждается.
- 3) В автореферате не приведено соотношение мономерных звеньев в каждой серии сополимеров.
- 4) Температуры начала деструкции некоторых полученных олигомеров существенно ниже соответствующих температур для коммерчески выпускаемых ЖК полиэфиров, в ряде случаев близких к температуре фазового перехода. Хотелось бы знать точку зрения диссертанта на возможные причины такого поведения. Является ли это следствием изменения механизма термодеструкции?

- 5) Для определения температуры начала тепловой деформации образцов было бы целесообразно применить метод термомеханического анализа.
- 6) Выводы по работе стоило сделать более короткими, выделив главное.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на значимость полученных основных результатов и общую высокую оценку проведенных исследований. Диссертация Кочемасовой Д.В. выполнена на высоком научном уровне. Она является завершенной научно-квалификационной работой и соответствует паспорту специальности 2.6.11. - Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, в частности, по пункту 1: «физико-химические основы технологии синтетических и природных полимеров, разработка рецептуры»; «процессы синтеза (в том числе нетрадиционные) в эмульсии, суспензии, процессы в расплаве и твердой фазе, очистка готового продукта и его характеристика»; по пункту 6 в части «разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств».

Считаю, что по актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Кочемасовой Д.В. «Синтез и физико-химические свойства олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, ароматических двухосновных кислот, нафтола и фенолов различного строения» 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. В ней на основании выполненных автором исследований решена научно-практическая задача, имеющая важное значение, заключающееся в создании научных и технологических основ новых способов получения термостойких лиотропных жидкокристаллических

полиэфирамидов, 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.

Кузнецов Александр Алексеевич

Доктор химических наук, профессор

(специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения),

Главный научный сотрудник,

заведующий лабораторией №3

(термостойких термопластов) ИСПМ РАН

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук,

Адрес: 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70,

Тел.раб.: +7(493)322-58-23

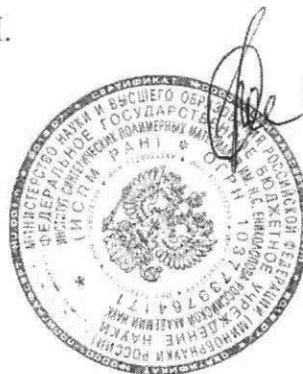
Тел.: +7(925)408-90-96

E-mail: kuznetsov@ispm.ru

4.04.2024

Подпись проф. Кузнецова Александра Алексеевича заверяю

Начальник отдела кадров ИСПМ РАН.



Н.В. Савина

Вход. № 05-7953
«05» 04 2024 г.
подпись

Н.В. Савина