

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 24 апреля 2024 г. № 11

О присуждении Кочемасовой Дарье Владимировне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и физико-химические свойства олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, ароматических двухосновных кислот, нафтола и фенолов различного строения» по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов принята к защите 25.12.2023 г. (протокол заседания № 39) 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 Кочемасова Дарья Владимировна, 09 апреля 1995 года рождения, в 2019 году окончила магистратуру ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», в 2023 году окончила аспирантуру очной формы обучения ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

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, ООО «Инновационно-технологический центр «АВТОТОР», главный технолог по локализации.

Официальные оппоненты:

Кузнецов Александр Алексеевич, доктор химических наук, профессор,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, заведующий лабораторией №3 «Термостойкие термопласты»;

Алентьев Александр Юрьевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории № 29 «Мембранное газоразделение»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино–Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик, в своем положительном отзыве, подписанном Беевым Ауесом Ахмедовичем, доктором химических наук, профессором, старшим научным сотрудником Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий, указала, что диссертация Кочемасовой Д.В. «Синтез и физико-химические свойства олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, ароматических двухосновных кислот, нафтаола и фенолов различного строения», является самостоятельным, законченным научно-квалификационным исследованием, результаты которого обеспечивают решение важных теоретических и прикладных задач, направленных на усовершенствование процесса получения ароматических полиэфирамидов. По актуальности, объему и уровню проведенных исследований, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно п. 9 раздела II действующего «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, 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.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, все по теме диссертации, общим объемом 2 печ. л. (личный вклад соискателя 80%), из них 2 статьи в рецензируемых научных изданиях из списка, рекомендованного ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 1 статья в издании, входящем в базу данных

Web of Science, 5 тезисов докладов в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций.

В работах соискателя приведены результаты по синтезу олигоэфирамидов и исследованию влияния структуры синтезированных олигоэфирамидов на растворимость, термические и мезоморфные свойства.

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. **Кочемасова, Д.В.** Олигоэфирамиды, содержащие 1,5-дигидрокси-нафталиновые звенья / Д.В. Кочемасова, Д.В. Карбушева, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // Вестник технологического университета. – 2023. – Т.26, – №6. – С. 30-34. (K1)

2. **Кочемасова, Д.В.** Исследование физико-химических свойств олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты / Д.В. Кочемасова, Д.В. Карбушева, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // Пластические массы. – 2023. – №7-8. – С. 22-26. (RSCI)

3. Deberdeev, T.R. Thermal Behavior of Novel Aromatic Oligoesters and Oligoesteramides / T.R. Deberdeev, A.I. Akhmetshina, L.K. Karimova, S.V. Grishin, **D.V. Kochemasova** // Bulletin of the Karaganda University Chemistry Series. – 2022. – №3(107). – P. 180–188. (ESCI, Web of Science)

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: д.х.н., профессора **Бадамшиной Э.Р.**, заместителя директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (г. Черноголовка); д.х.н., профессора **Филатова С.Н.**, профессора кафедры химической технологии пластических масс ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (г. Москва); д.т.н., профессора **Симонова-Емельянова И.Д.**, заведующего кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (г. Москва); к.т.н., доцента **Москалюк О.А.**, заведующего лабораторией полимерных и композиционных материалов «SmartTextiles» МНИЦ «Когерентная рентгеновская оптика для

установок «Мегасайенс» ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта» (г. Калининград); к.х.н., профессора **Диденко А.Л.**, старшего научного сотрудника лаборатории №1 «Синтеза высокотермостойких полимеров» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт высокомолекулярных соединений» РАН (г. Санкт-Петербург); д.х.н., профессора **Навроцкого В.А.**, профессора кафедры технологии высокомолекулярных и волокнистых материалов ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (г. Волгоград.).

Все отзывы положительные. В отзывах отмечено, что результаты работы Кочемасовой Д.В. практическую значимость имеют представленные в автореферате результаты, связанные с модификацией ароматических олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, исследованные термическое и мезоморфное поведение материалов способствует расширению представлений о влиянии структуры, методов синтеза и других параметров на свойства олигоэфирамидов.

В качестве основных вопросов и замечаний по содержанию автореферата отмечено:

1. 1) В тексте автореферата не приводятся объяснения выбора в качестве растворителей серной кислоты, N,N-диметилацетамида, N,N-диметилформамида, диметилсульфоксида, тетрагидрофурана. Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, компетенцией в вопросах, имеющие отношение к теме работы, а также способностью профессиональной оценки научно-практической значимости диссертационного исследования. 2) В ходе исследования было бы целесообразно провести исследование растворимости олигоэфирамидов в диметилформамиде с добавками LiCl, поскольку в литературе такое сочетание приводится, равно как и сочетание диметилацетамид - LiCl. Было бы полезно исследовать растворимость полученных продуктов в часто используемом N-метилпирролидоне. 3) Автор делает предположение о наличии лиотропных свойств синтезированных олигомеров, однако текстуры лиотропных жидких кристаллов не названы (д.х.н. Бадамшина Э.Р.)

2. Следовало бы прокомментировать, с чем связано, что только у образца 9 фиксируется образование кристаллосольвата в диметилацетамиде. (д.х.н. Филатов С.Н.)

3. 1) Неясно, с какой молекулярной массой получен продукт, с каким

ПТР. 2) Основные технологические характеристики полученных продуктов следует привести в работе (ПТР, вязкость, температура текучести, деструкции, время термостабильности и т.д. (д.т.н. Симонов-Емельянов И.Д.)

4. 1) В автореферате не представлены данные по прочностным характеристикам образцов, хотя для данного класса соединений актуальность исследования состоит в комплексе с термическими и механическими свойствами. 2) В автореферате не приведены условия проведения дифференциальной сканирующей калориметрии олигоэфирамидов. 3) В описании мезоморфных переходов существуют незначительные отклонения в температурах, фиксируемых с помощью дифференциальной сканирующей калориметрией и поляризационно-оптическим методом анализа на 1-5°C. Как это можно объяснить? 4) Шкала измерений на рисунках 5,6,7,8,10,11,12 слишком мелкая, что затрудняет нахождение температур по графикам. (к.т.н. Москалюк О.А.)

5. 1) Для синтеза новых полимеров использована классическая поликонденсация с тетрабутоксититаном в качестве катализатора, но отсутствует реальное представление автора о сути катализатора. 2) Таблица 1 на с.5 автореферата представляет «упрощенные названия олигоэфиров и их мономерный состав, но ни один из полимеров, синтезированных автором, не назван. 3) В реферате нет физико-химических свойств изделий (волокон или пленок), полученных автором. 4) Противоречивую оценку вызывают соотношения температур плавления и деструкции полимеров, указанных на рис.13. и рис.14. (д.х.н. Навроцкий В.А.)

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации, 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 полимерных композиционных материалов, суперконструкционных полимеров, аддитивных технологиях, а также многих других областях, относящихся, в том числе к синтезу высокомолекулярных соединений. Исследования в данной области отражены в публикациях ученых ведущей организации (Шабаева А.С., Беева А.А., Жансытова А. Мирошиченко Д.А., Кумыкова Р.М. и др.) в российских и международных изданиях (Polymers, Keytechnicalmaterials, Russian Chemical Bulletin, Polymer Science, Пластические массы Перспективные материалы,

Известия Академии наук, Известия Кабардино-Балкарского государственного университета). Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные лично соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:

получены путем высокотемпературной каталитической поликонденсации фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты новые ароматические олигоэфирамиды;

установлены кинетические параметры реакций поликонденсации 4-аминобензойной кислоты и фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты, рассчитаны константы скорости и энергия активации;

установлена растворимость синтезированных олигоэфирамидов в полярных апротонных растворителях и серной кислоте, а также возможность реализации с ними лиотропного жидкокристаллического состояния;

показано, что олигоэфирамиды, где в качестве исходного реагента используются 2,2'-дифеновая кислота в сочетании с бензол-1,4-диолом и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропаном, вследствие нарушения линейного строения макромолекулы, уменьшения персистентной длины цепи и увеличения поперечного диаметра макромолекулы обладают более низкими температурами плавления и стеклования, что позволяет перерабатывать их без участия растворителя.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

изучены термическое и мезоморфное поведение ряда ароматических олигоэфирамидов, что способствует расширению фундаментальных знаний о совокупности влияния структуры, способе синтеза на свойства олигоэфирамидов, что позволяет прогнозировать свойства разрабатываемых полимеров.

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

разработаны методы синтеза и охарактеризованы десять ароматических олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, которые могут быть подвергнуты формованию из раствора при невысоких температурах, что облегчает переработку их в изделие и расширяет ассортимент представленных на рынке термостойких полиэфирамидов;

определены перспективы использования олигоэфирамидов на основе 4-

аминобензойной кислоты в качестве термостойких волокон специального назначения;

установлены температурные и концентрационные характеристики фазовых переходов олигоэфирамидов в полярных апротонных растворителях, приводящие к анизотропии свойств олигоэфирамидов, что позволяет получить изделия с более высокими прочностными свойствами.

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 аналитических 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 термостойких ароматических полиэфирамидов, проявляющих жидкокристаллические свойства.

Использованы современные методы анализа, такие как ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопия, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, поляризационная оптическая микроскопия.

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 был высказан ряд критических замечаний, в частности, в работе не представлены данные по механическим характеристикам полученных волокон; не совсем корректно сравнивать свойства полученных образцов имеющих низкую молекулярную массу со свойствами промышленных аналогов с высокой молекулярной массой; молекулярная масса ряда образцов с использованием ^1H ЯМР-спектроскопии определена с погрешностью в связи с

невозможностью выбора реперной функциональной группы.

Соискатель ответил на прозвучавшие в ходе заседания замечания и вопросы, привел собственную аргументацию. С рядом высказанных замечаний соискатель согласился.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в профильных научно-исследовательских институтах, занимающихся разработкой термостойких полимерных материалов, например, ФБГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ФБГУН Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Акционерное общество «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана», а также на промышленных предприятиях, выпускающих полимерную продукцию.

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 Кочемасовой Д.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 новых термостойких растворимых ароматических олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, которые могут быть использованы в качестве термостойких волокон специального назначения.

На заседании 24.04.2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Кочемасовой Дарье Владимировне 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 термостойких растворимых ароматических олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, используемых в качестве термостойких волокон специального назначения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 5 докторов наук по специальности, рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 18, «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



24 апреля 2024 г.