

## ОТЗЫВ

официального оппонента Асуевой Луизы Ахъядовны на диссертационную работу Инаркиевой Зареты Идрисовны «Ароматические полиэфиркетоны на основе гидрохинона и бисфенолов различного химического строения», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

### *Актуальность темы диссертации.*

Полиариленэфиркетоны, к которым, относятся полиэфиркетоны (ПЭК) и полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК), известны своими уникальными физико-механическими, теплофизическими, электрофизическими свойствами, способностью выдерживать высокие механические нагрузки в широком интервале температур, минимальным дымообразованием при горении, высокими диэлектрическими характеристиками, хорошей износостойкостью и стойкостью к гидролизу. По этим показателям они значительно превосходят многие другие термопласты. Однако, данные полимеры обладают также рядом недостатков, одним из которых является плохая растворимость практически во всех растворителях. Последнее ограничивает области применения данного класса полимеров.

Именно получению полимеров этого класса и посвящена работа, представленная на оппонирование. При этом автор ориентирован на синтез новых ароматических полиэфиркетонов с использованием как традиционных мономеров, так и новых, впервые синтезированных автором. Используемый подход предусматривает высокотемпературный синтез полимеров различного состава и строения на основе разных бисфенолов.

Таким образом, на основании вышеизложенного и принимая во внимание то, что исследования в этой области развиваются как одна из ведущих тенденций и технологии создания сополиэфиркетонов с высокими физико-механическими показателями, можно без сомнения отметить актуальность темы диссертационной работы Инаркиевой З.И.

*Новизна проведенных исследований и полученных результатов.*

К элементам научной новизны рецензируемой диссертационной работы, по мнению оппонента, следует отнести развитие теоретических представлений и подходов к созданию новых ПЭК на основе гидрохинона, 4,4'-диоксидифенилпропана, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена, 2,2-ди-[4,4' {1'1'-дихлор-2'-(4''-оксифенил)этиленил} фенил-карбонат]пропана, 2,2-ди-[4,4' {1,1'-дихлор-2'-(4''-окси-3'',5''-дибромфенил)этиленил} 2',6'-дибромфеноксифенилкарбонат]пропана и 4,4'-дифтордифенилкетона различного состава и строения.

В рамках общего метода реакции нуклеофильного замещения найдены условия проведения реакции. Разработаны способы регулирования химического строения и свойств ароматических сополиэфиркетонов путем введения в основную цепь макромолекулы структурных элементов, целенаправленно изменяющих свойства полимеров в желаемом направлении.

Синтезированы новые мономеры, на их основе высокотемпературной поликонденсацией в сочетании с гидрохиноном получены сополиэфиркетоны с высокими эксплуатационными характеристиками.

Разработаны технологичные способы получения полиэфиркетонов, позволяющие получить сополиэфиркетоны с высокими физико-механическими показателями.

К числу наиболее существенных результатов диссертации следует отнести:

- экспериментальное и теоретическое обоснование условий высокотемпературного синтеза сополиэфиркетонов в зависимости от состава и строения используемых бисфенолов;

- вклад автора в разработку технологичных и экономичных способов получения ароматических полиэфиркетонов;

- обоснование возможных областей и путей практического применения синтезированных сополиэфиркетонов на основании комплексной оценки их эксплуатационных характеристик.

### *Структура диссертационной работы*

Диссертационная работа изложена на 139 страницах машинописного текста, и состоит из введения, 3 глав, выводов и списка использованной литературы из 216 наименований. Работа снабжена большим количеством рисунков (30), таблиц (16) и изложена грамотным научным языком.

*Во введении* диссертантом обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные методы решения научного исследования и положения, выносимые на защиту.

*Первая глава* представляет литературный обзор, посвященный выбранному направлению исследования, где подробно описаны основные способы получения, физические и химические свойства, области применения полиарилэнэфиркетонов.

*Во второй главе* – экспериментальной части – приведены методики исходных веществ и растворителей, рецептуры синтеза новых мономеров и сополимеров, а также методики экспериментальных исследований мономеров и полимеров.

*В третьей главе*, состоящей из трех частей, представлены результаты синтезов и изучения основных характеристик сополиэфиркетонов на основе: гидрохинона и 4,4'-диоксидифенилпропана; гидрохинона и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена; гидрохинона и 2,2-ди-[4,4' {1,1'-дихлор-2'-(4''-оксифенил)этиленил} фенилкарбонат]пропана, 2,2-ди-[4,4' {1,1'-дихлор-2'-(4''-окси-3'',5''-дибромфенил)-этиленил} 2',6'-дибромфеноксифенилкарбонат]пропана. Описаны способы получения новых мономеров для дальнейшего использования их в качестве исходных веществ для синтеза сополиэфиркетонов.

### *Степень обоснованности и достоверности*

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, полученных в диссертации, подтверждается корректным использованием современных средств и методик проведения исследований, анализа и идентификации. Достоверность полученных результатов дополнительно подтверждается сравнением данных, полученных автором, с данными других исследователей. В пользу достоверности свидетельствует и то, что основные результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах, и, соответственно, проходили стадию обязательного рецензирования ведущими специалистами в области высокомолекулярных соединений, а также обсуждались на конференциях различного уровня.

#### *Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики*

Диссертантом Инаркиевой З.И. синтезированы новые мономеры на основе С-2, ТБС-2 и бисхлорформиата 4,4'-диоксидифенилпропана; сополиэфиркетоны на основе гидрохинона, 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дифтордифенилкетона с различными соотношениями исходных мономеров; также получены сополиэфиркетоны на основе гидрохинона, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена и ДФДФК. Проведенным комплексом физико-химических исследований (ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный, термогравиметрический анализы, дифференциальной сканирующей калориметрии и др.) подтверждены их состав и строение (глава 2 диссертации).

Для науки и практики имеют важное значение результаты, представленные и обсужденные в третьей главе, касающиеся получения и исследования основных свойств ароматических сополиэфиркетонов на основе гидрохинона и 4,4'-диоксидифенилпропана с 4,4'-дифтордифенилкетонном.

В рамках настоящей работы была поставлена задача оптимизировать способ и условия синтеза сополиэфиркетонов на основе гидрохинона и различных бисфенолов.

Показано, что введение в структуру полиэфиркетонов остатков 4,4'-диоксидифенилпропана, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена, 2,2-ди-[4,4' {1'1'-дихлор-2'-(4''-оксифенил)этиленил} фенилкарбонат]пропана и 2,2-ди-[4,4' {1,1'-дихлор-2'-(4''-окси-3'',5''-дибромфенил)этиленил} 2',6'-дибромфеноксифенилкарбонат]-пропана без существенных изменений других эксплуатационных характеристик позволяет получить растворимые полиэфиркетоны.

Получены сополиэфиркетоны, отличающиеся повышенными деформационно-прочностными характеристиками. Разрывная прочность некоторых составов полимеров выше 130 МПа, что превосходит аналогичные характеристики полиэфиркетона на основе гидрохинона. Исследования термических свойств показали, что сополиэфиркетоны обладают высокой тепло- и термостойкостью.  $T_c$  данных полимеров в зависимости от состава и соотношения исходных диоксисоединений лежит в пределах 130-195°C, температура начала деструкции – выше 400°C.

Высокая хемостойкость материалов из полиэфиркетонов делают их незаменимыми в химической, нефтяной, аэрокосмической отраслях. Однако те же характеристики ПЭЭК, которыми обусловлена его ценность как технического материала, делают крайне затруднительным использование его как пленочного материала.

В работе изучены поведения сополиэфиркетонов в различных агрессивных средах. Полученные полимеры устойчивы во многих органических и неорганических растворителях. Растворимость и устойчивость полиэфиркетонов зависит от состава: увеличение доли остатков гидрохинона в полимерной цепи снижает растворимость и увеличивает стойкость к различным реагентам. В разбавленных растворах многих кислот и щелочей данные полимеры проявляют высокую стойкость, однако концентрированные растворы азотной и серной кислот их разрушают.

Синтезированные сополиэфиркетоны, отличающиеся высокими показателями тепло-, термо-, огнестойкости, физико-механическими характеристика-

ми, могут найти широкое применение в качестве негорючих конструкционных и пленочных материалов.

Таким образом, практическая значимость результатов работы состоит в том, что их использование может способствовать решению проблемы промышленного получения ароматических полиэфиров российского производства и снижения зависимости от импорта за счет внедрения в промышленное производство экономичных способов получения полиэфиркетонов с использованием доступных исходных реагентов. Эти аспекты можно выделить в качестве конкретных рекомендаций по использованию результатов и выводов диссертации.

#### *Общие замечания по диссертационной работе*

Возражений принципиального характера к диссертационной работе не имеется, однако можно высказать ряд замечаний, вопросов и пожеланий:

1. Недостаточно убедительным является утверждение, сделанное на основании только данных турбидиметрического титрования, о получении сополимеров, а не смеси гомополимеров.
2. Недостаточно обоснован выбор исходных галогенсодержащих мономеров для синтеза сополиэфиркетонов.
3. В работе не приведены значения молекулярных масс синтезированных полимеров.

Отмеченные замечания и вопросы по существу не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации. В большей степени они носят пожелательный характер и могут быть учтены при дальнейших исследованиях.

Результаты диссертационной работы прошли необходимую апробацию на научно-практических конференциях, в том числе и международных. Опубликовано в 12 научных трудах соискателя, из которых 10 статей, включая 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России и 2 патента на изобретение РФ. В ходе рецензирования установлено, в представленных оттисках публикаций в достаточной мере освещены все основные научные результаты работы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Таким образом, диссертация Инаркиевой Зареты Идрисовны «Ароматические полиэфиркетоны на основе гидрохинона и бисфенолов различного химического строения» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по созданию высокопрочных тепло-, термо- и огнестойких сополиэфиркетонов и разработке технологичных и экономичных способов их получения. Результаты работы имеют существенное значение для химии и технологии высокомолекулярных соединений и могут быть использованы в учебном процессе при подготовке специалистов в области химии и технологии ВМС.

Учитывая актуальность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов считаю, что представленная на оппонирование диссертационная работа соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор, Инаркиева Зарета Идрисовна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

доцент кафедры химии и методики преподавания  
химии Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Чеченский государственный педагогический  
университет», кандидат химических наук  
(00.02.06 - высокомолекулярные соединения)



Луиза Аъядовна Асуева

364037, Чеченская республика, г. Грозный, ул. Киевская, 33

Тел.: (963) 703-72-64

E-mail: luiza\_as@mail.ru

