

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Курдановой Жанны Иналовны
«Синтез и свойства полифениленсульфона и его сополимеров для применения в аддитивных технологиях», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Бурное развитие современных аддитивных технологий, в том числе 3D печати методом послойного нанесения термопластов (FDM) требует разработки новых видов теплостойких термопластов, которые в России представлены в ограниченном ассортименте. Во времена СССР на основе разработок НИИПМ было организовано опытно-промышленное производство полисульфона – на основе дифенилолпропана и гидроксидифенилсульфона. С тех пор практически никаких новых производств теплостойких термопластов в промышленном масштабе в нашей стране не появилось и объем их выпуска остается весьма незначительным. За рубежом ассортимент промышленно выпускаемых полисульфонов значительно разнообразней, а общий объем производства достигает многих тысяч тонн.

Применение теплостойких термопластов для 3D печати позволяет существенно расширить возможности аддитивной технологии этого типа в производстве и моделировании образцов разнообразных изделий. Таким образом, данная диссертационная работа, направленная на усовершенствование синтеза полифениленсульфона и расширение ассортимента его сополимеров, представляется весьма актуальной. Проведенные исследования имеют как научное, так и практическое значение.

К наиболее значимым результатам, определяющим новизну исследования, можно отнести:

- установление оптимальных условий синтеза полифениленсульфона в условиях высокотемпературной поликонденсации, определяющих свойства полимера для применения в 3D принтерах;
- изучение влияния природы апротонного диполярного растворителя и

блокирования концевых функциональных групп при синтезе полифениленсульфона на процессы структурирования в полимере при высокотемпературной переработке;

- оптимизацию соотношения мономеров при синтезе полифениленсульфона с заданными значениями молекулярных масс, обеспечивающую получение полимерных материалов с необходимыми технологическими и эксплуатационными свойствами;

– исследование свойств синтезированных сополимеров полифениленсульфона, содержащих кардовые фрагменты фенолфталеина;

– подтверждение возможности эффективного применения синтезированных сополимеров полифениленсульфона в 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити;

– установление связи между механизмом термической деструкции кардового фрагмента сополимеров полифениленсульфона и температурой пиролиза;

– разработку ячейки к газовому хроматографу для изучения термической деструкции синтезированных полифениленсульфона и его сополимеров.

Важно отметить, что разработанные в результате проведенных в диссертационной работе теплостойкие полимеры для 3D-печати превосходят по ряду свойств используемые для этих целей полисульфоны, выпускаемые зарубежными производителями.

Работу в целом отличает высокий уровень проведения эксперимента. Достоверность материала диссертации подтверждается надежностью и воспроизводимостью методик синтеза и современными физико-химическими методами анализа, представленными в экспериментальной части.

Диссертационная работа Курдановой Ж.И. состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 243 наименований. Работа представлена на 126 страницах машинописного текста и содержит 32 рисунка и 19 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлена научная новизна, практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту и сведения о публикациях и апробации результатов на конференциях различного уровня.

В первой главе, состоящей из трех разделов, представлен анализ литературных данных, дающий подробное представление о состоянии исследований в рассматриваемой области. В первых двух разделах рассмотрены известные работы по методикам синтеза и свойствам ароматических полиэфирсульфонов и их сополимеров различной структуры. Проведенный анализ позволил выделить недостаточно изученные особенности синтеза различных структур ароматических полиэфирсульфонов. Определенный интерес представляет приведенный в третьем разделе обзор исследований, посвященный 3D-печати с использованием аддитивных технологий для получения изделий из полимерных материалов. На основе анализа литературных данных сделаны выводы о необходимости совершенствования методик синтеза термостойких термопластов, прежде всего полисульфонов, с заданным комплексом технологических и эксплуатационных свойств для применения в аддитивных технологиях, что и определило цели и задачи данного диссертационного исследования.

Во второй главе диссертации («Экспериментальная часть») автором приведены использованные в работе методики синтеза и исследования полифениленсульфона и его сополимеров, даны характеристики используемых в работе реагентов и способы их очистки. В этой связи следует заметить, что характеризовать химический продукт 4,4'-дигидроксидифенил как «китайского производства» недостаточно, желательно указать конкретную фирму. Особо можно выделить как интересное применение автором усовершенствованного газового хроматографа для исследования термической деструкции синтезированных в работе полимеров.

В третьей главе «Обсуждение результатов», содержащей три раздела,

изложены результаты оригинальных исследований.

В разделе 3.1 приведены результаты исследований, направленные на усовершенствование методики синтеза полифениленсульфона. Установлено влияние природы растворителя, блокирования концевых гидроксильных групп и соотношения исходных компонентов на свойства полифениленсульфона, в частности, термические, молекулярно-массовые и механические. Полученные данные позволили обеспечить снижение структурирования полифениленсульфона при высокотемпературной переработке, оптимизировать методику получения полифениленсульфона и получить полимерные материалы с высокой термостойкостью, улучшенными деформационно-прочностными и реологическими характеристиками.

Раздел 3.2 диссертации посвящен синтезу сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона. Соискателем по оригинальной методике синтеза были получены и изучены свойства сополимеров полифениленсульфона с мольной концентрацией кардового фрагмента в интервале 10-90%. Особо интересны впервые проведенные исследования по свойствам и применению синтезированных сополимеров в 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити. Важно отметить, что проведенные в данном разделе диссертационной работы исследования являются оригинальными. Показана возможность получения изделий с высокими значениями механических свойств, хотя при сравнении свойств изделий полученных литьем под давлением и послойного нанесения при 3D печати нужно учитывать ориентационные эффекты при переработке расплава этими методами.

Заключительный раздел 3.3 главы «Обсуждение результатов» содержит результаты исследований огнестойкости синтезированных полифениленсульфона и его сополимеров. Автор использует современный конкалориметрический метод исследования для оценки пожаробезопасности синтезированных полимеров. Полученные результаты позволяют отнести разработанные материалы к негорючим полимерным материалам, что дает

возможность их применять в авиа- и автомобилестроении, электронике, электротехнике и др.

Выводы, сформулированные в конце работы, вполне обоснованы и соответствуют поставленным задачам, и также отражают результаты выполненного исследования.

Практическая значимость работы заключается в том, что автором разработаны новые тепло- и термостойкие конструкционные термопласты с высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками, перспективные не только для 3D печати, но и для переработки другими методами в таких важных отраслях промышленности, как авиастроение, ракетно-космическая, судостроительная, оборонная техника, автомобилестроение, электроника и др.

Автореферат полностью соответствует основным положениям диссертации, и отражает её содержание.

Работа Курдановой Ж.И. достаточно широко апробирована на научных конференциях различного уровня, её результаты опубликованы в 11 печатных работах, из которых 6 статей – в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 2 статьи – в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus и 4 – в сборниках и материалах конференций.

В качестве замечаний и вопросов к работе необходимо отметить следующее:

1. Не совсем четко указаны специфические требования к полисульфонам, используемым в 3D принтерах.
2. Причина существенного различия вязкости расплава полисульфонов с одинаковой химической структурой и с близким значением приведенной вязкости точно не установлена, и не указано, в каком растворителе определяли последнюю характеристику.
3. Интегральные кривые ММР в пределе всегда должны достигать 1, а они на приведенных рисунках в работе выглядят далеко не так (рис 3 и 4 в автореферате, рис. 7-9 в диссертации), при этом две кри-

вые существенно ниже 1, а одна кривая, наоборот, её превышает, что в принципе невозможно.

4. Механические свойства полимеров, измеренные экспериментально (Таблица 13) нужно приводить с указанием статистического разброса показателей, если конечно указанные образцы получены не в единственном экземпляре.
5. По данным эксперимента не очевидно, что ангидридная группа при синтезе не раскрывается ОН-группой. Наличие С=О может быть и в кислотах и в сложных эфирах, образовавшихся при раскрытии ангидрида.

Указанные замечания не снижают высокой оценки проведенных в работе исследований, и значимости полученных результатов.

Достоверность результатов исследования и корректность сформулированных выводов не вызывает сомнений. Работа выполнена на высоком уровне, а её результаты, несомненно, имеют научную и практическую значимость в области химии высокомолекулярных соединений и могут представлять интерес для таких организаций, как РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, ОАО "Институт пластмасс имени Г.С. Петрова" и др.

Диссертационная работа Курдановой Ж.И. по своей актуальности, научно-практической значимости и новизне соответствует требованиям, установленным п. 9 действующего «Положения о присуждении ученых степеней» к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук и паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения по пунктам: п. 2 «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно – координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм»; п. 8 «Усовершенствование существующих и разработка

новых методов изучения строения, физико-химических свойств полимеров в конденсированном состоянии и других свойств, связанных с условиями их эксплуатации»; п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники», а её автор, Курданова Жанна Иналовна, достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент

д.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
(ИНХС РАН)

С.В. Котомин

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д. 29
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук
Сергей Владимирович Котомин
Тел.: +7 (495) 647-59-27
e-mail: svk@ips.ac.ru

Подпись С.В. Котомина удостоверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН



Калашникова И.С.