



«УТВЕРЖДАЮ»

директор ИНЭОС РАН
академик А.М. Музафаров

* «08» ноября 2017 г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Одним из приоритетных направлений науки и техники является направленный синтез конструкционных высокотермостойких термопластов с комплексом заданных реологических и физико-механических свойств. На совершенствование синтеза этих полимеров были направлены большие усилия исследователей; было описано множество различных подходов, однако эта проблема до настоящего времени остается актуальной.

Диссертационная работа Курдановой Ж.И. посвящена совершенствованию методики синтеза полифениленсульфона и сополимеров на его основе с заданными свойствами, которые обеспечили бы их применение в аддитивных технологиях.

Работа выполнена в актуальной области исследования, так как стремительное расширение сфер применения аддитивных технологий в самых разнообразных отраслях с каждым днем увеличивает потребность в высококачественных полимерных материалах для 3D-печати. Научный фундамент в направлении создания полимерных материалов для аддитивных

технологий в мире только начинает закладываться, поэтому представленные в диссертационной работе задачи получения высокотемпературных термопластов для 3D-печати являются новыми, поставлены впервые и не имеют готовых решений.

Выбор в качестве объектов исследования полифениленсульфона и сополимеров на его основе, несомненно, перспективен, поскольку эти объекты представляют значительный интерес для стратегически важных отраслей промышленности - авиастроения, ракетно-космической, судостроительной, оборонной техники, автомобилестроения, электроники и др., где также активно начинают внедряться технологии 3D-печати.

Диссертационная работа изложена на 126 страницах, построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и списка цитируемой литературы, включающего 243 наименования. Работа достаточно проиллюстрирована, содержит 32 рисунка и 19 таблиц.

Во введении соискателем обосновывается актуальность выбранного направления исследований, формулируется основная цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава «Литературный обзор» состоит из трех разделов и представляет собой детальный и исчерпывающий анализ литературы по выбранной тематике. Автором систематизированы имеющиеся на сегодняшний день методы синтеза ароматических полиэфирсульфонов и их сополимеров различной структуры, показаны их достоинства и недостатки. Обобщены данные, касающиеся полимеров и композитов на их основе, перерабатываемые методом послойного нанесения расплавленной нити, выявлены основные проблемы, связанные с использованием ароматических полиэфирсульфонов в качестве материалов для 3D-печати. Проведенный полный и критический анализ литературных данных, обобщенных автором в заключении к обзору литературы, еще раз позволяет сделать вывод об

актуальности обсуждаемой работы.

Во второй главе «Экспериментальная часть» представлены характеристики объектов исследования и способы их очистки, приведены методики синтеза полифениленсульфона и его сополимеров с кардовыми фрагментами фенолфталеина. Обращает на себя внимание обширный спектр применяемых современных методов исследования физико-химических характеристик синтезированных полимеров. Рассмотрение этого раздела диссертационной работы позволяет сделать однозначный вывод о достоверности полученных результатов.

В третьей главе «Обсуждение результатов», состоящей из трех разделов, соискателем подробно и логично описаны и обсуждены основные результаты проведенных исследований по теме работы. В соответствии с поставленной целью автором диссертационной работы усовершенствована методика синтеза полифениленсульфона и его сополимеров на основе выявленных закономерностей синтеза, что позволило получать целевые полимерные материалы с прогнозируемыми эксплуатационными и технологическими характеристиками для применения в технологии 3D-печати. Показана возможность качественной печати изделий из синтезированных полифениленсульфона и его сополимеров, в том числе крупногабаритных, что, несомненно, ценно с практической точки зрения.

В первом разделе соискатель обосновывает необходимость оптимизации методики синтеза полифениленсульфона на основе данных, полученных в результате изучения его свойств и синтезированного по известным в литературных и патентных источниках методикам. Для оптимизации методики синтеза автором проведены исследования влияния параметров синтеза (природы растворителя, блокирования концевых реакционных групп, соотношения компонентов) на комплекс свойств полифениленсульфона, обуславливающих его способность перерабатываться методом 3D-печати. Особое внимание автор уделяет исследованию влияния природы растворителя и блокирования концевых реакционных

гидроксильных групп на процессы структурирования, происходящие в процессе переработки. В качестве доказательства процессов структурирования в процессе высокотемпературной переработки полифениленсульфона представлены результаты изучения термической деструкции при помощи газового хроматографа. Нельзя не оставить незамеченным и новую специально сконструированную ячейку для газового хроматографа, которая с высокой точностью позволила выявить процессы структурирования в синтезированных материалах, происходящие в условиях 3D-печати. Выявленные с использованием газового хроматографа процессы структурирования в зависимости от природы растворителя и блокирования концевых реакционных групп подтвердились также при изучении молекулярно-массового распределения, физико-механических свойств и термоокислительной стабильности полученных полимеров. В результате исследований автором определены оптимальный растворитель синтеза полифениленсульфона и соотношение компонентов, предотвращающие процессы структурирования и обеспечивающие получение полифениленсульфона с высокой воспроизводимостью и заданными эксплуатационными и технологическими свойствами. Проведенные исследования применимости синтезированного по усовершенствованной методике полифениленсульфона в 3D-печати, показали возможность его эффективного применения в аддитивных технологиях с получением 3D-изделий, не уступающих, а по некоторым показателям превышающих литьевые, что своего рода является уникальным достижением, исходя из анализа имеющихся литературных данных о недостижимости при 3D-печати свойств литьевых изделий.

Во втором разделе обсуждения результатов, состоящем из трех подразделов, представлены данные по синтезу и свойствам неописанных в литературе сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами фенолфталеина и изучена возможность их применения в аддитивных технологиях. Соискателем разработана методика синтеза сополимеров

полифениленсульфона с учетом закономерностей, выявленных при изучении синтеза полифениленсульфона, а также показана возможность качественной 3D-печати полученного сополимера методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити. Подробно обсуждены данные ИК-спектроскопии, подтверждающие структуру объектов исследования. При изучении термической деструкции сополимера полифениленсульфона с 30% массовым содержанием кардового фрагмента фенолфталеина методом газовой хроматографии были получены интересные результаты, касающиеся механизма деструкции сополимеров в зависимости от температуры.

Логичным продолжением работы (раздел 3.3 обсуждения результатов) явилось подробное изучение огнестойкости гомо- и сополимеров полифениленсульфона, как одного из важнейших параметров, определяющих возможные области применения полимерных материалов. Сочетанием метода кон-калориметрии и кислородного индекса исследована огнестойкость синтезированных материалов. Показано, что введение кардовых фрагментов позволяет повысить огнестойкость полифениленсульфона и увеличить время воспламенения материала со 190 до 288 с. Полученные в данном разделе результаты представляют большую практическую ценность для применения синтезированных материалов в ответственных отраслях, например, авиакосмической промышленности.

Сделанные автором по итогам работы выводы вполне обоснованы и убедительны, поэтому работа может быть оценена как завершённое научное исследование, в котором соискателем решены все поставленные задачи.

Новизну полученных результатов доказывают 6 статей, опубликованных по теме диссертации в журналах рекомендованных ВАК и 2 статьи в ведущих мировых журналах, индексируемых в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus.

Оформление диссертации и автореферата соответствует требованиям ГОСТ Р 7.0.11 «Диссертация и автореферат диссертации».

По работе имеются следующие замечания:

1. В главе «Экспериментальная часть», описывая методики синтеза полифениленсульфона и его сополимеров с кардовыми фрагментами фенолфталеина (с. 48-50), автор не уделяет необходимого внимания выходу целевых продуктов поликонденсации.

2. Желательно было бы изучить молекулярно-массовые характеристики полимерных материалов после переработки методом 3D-печати, что могло дать ценные данные о возможности вторичной переработки.

3. К сожалению, в работе не приведены данные по таким важным характеристикам полученных полифениленсульфона и его сополимеров, как растворимость и диэлектрические свойства.

4. В разделе 2.1 главы 2 отсутствуют ссылки на литературный источник, подтверждающий характеристики используемых в работе исходных веществ и растворителей.

5. В подразделе 3.2.1 на рисунках 6 и 7 вид интегральных кривых не соответствует дифференциальным кривым молекулярно-массового распределения.

6. В главе «Обсуждение результатов» в таблицах 9, 13, 14, 17, 18, отражающих физико-механические характеристики синтезированных полимеров, не приведена расшифровка по принятым сокращениям – б/н, с/н, н/р.

7. Раздел «Выводы» принято называть «Заключение».

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают высокой оценки проведенных исследований и не уменьшают принципиальной значимости полученных результатов.

Диссертация логически выстроена, написана хорошим языком и читается с интересом. Основные результаты диссертации прошли апробацию на конференциях различного уровня.

Материалы диссертации представляют существенный интерес для исследователей работающих в области химии и физико-химии

высокотемпературных термопластичных полимеров. Результаты исследования имеют важное научное и практическое значение и могут представлять интерес для таких организаций как РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИВС РАН, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, ОАО "Институт пластмасс имени Г.С. Петрова" и др.

По своей актуальности, представленному объему экспериментального материала, теоретическому уровню, научной и практической значимости диссертационная работа Курдановой Жанны Иналовны «Синтез и свойства полифениленсульфона и его сополимеров для применения в аддитивных технологиях», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. Достоверность и надежность полученных результатов базируется на использовании комбинаций различных физико-химических методов, дающих достаточно объективную информацию о характере исследованных явлений и не вызывают сомнений.

Содержание диссертации соответствует п. 9 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., 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». По характеру постановки цели и задач, использованным подходам к экспериментальным исследованиям и анализу результатов работа отвечает отрасли наук «химические», а её автор, Курданова Жанна Иналовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Отзыв обсужден на заседании лаборатории физической химии полимеров ИНЭОС РАН им.А.Н. Несмеянова 03 ноября 2017 года, протокол № 55.

Зав. лабораторией ФХП ИНЭОС РАН
академик



А.Р.Хохлов

Подпись А.Р.Хохлова удостоверяю,
Начальник отдела кадров



И.С.Овченкова

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991, ГСП-1, г. Москва, В-334,
Ул. Вавилова, 28
Тел. 8(499)1359212
e-mail: larina@ineos.ac.ru