

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель филиала –
заместитель директора по научной работе
АО «НИФХИ им. Л. Я. Карпова»



к.х.н., доцент Беданов А.Ю.
« 28 » 11 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации - филиала акционерного общества «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова» на диссертационную работу Инаркиевой Зареты Идрисовны на тему: «Ароматические полиэфиркетоны на основе гидрохинона и бисфенолов различного химического строения», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Создание термостойких суперконструкционных полимерных материалов является одним из приоритетных направлений мировой полимерной химии. Одними из таких полимеров являются полиариленэфиркетоны, обладающие комплексом таких ценных свойств, как коррозионная стойкость, радиационная и химическая устойчивость, уникальные физико-механические характеристики, негорючесть, что позволяет использовать их в электро- и радиотехнике, медицине, авиа- и машиностроении и других областях науки и техники.

На сегодняшний день синтезированы полиариленэфиркетоны различного строения. Однако многие выпускаемые промышленностью полимерные материалы данного класса, в том числе полиэфирэфиркетон на основе гидрохинона, имеют ряд недостатков (плохая растворимость в большинстве растворителей, трудность переработки в изделия и др.), что ограничивает области их практического применения.

В связи с этим возникает необходимость целенаправленного синтеза новых полимеров со структурой, которая обеспечивала бы сочетание высоких эксплуатационных свойств (тепло-, термо-, огнестойкости, прочностных характеристик) с хорошей способностью к переработке в изделия. Вышесказанное определило актуальность данной работы.

Целью настоящей диссертационной работы является создание сополиэфиркетонов, обладающих повышенными значениями тепло-, термо-, хемо- и огнестойкости, хорошей растворимостью в органических растворителях.

Одним из направлений настоящей работы явилось расширение ассортимента полиариленэфиркетонов за счет использования новых мономеров, таких как 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен (бисфенол С-2), 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен (бисфенол ТБС-2), 2,2-ди-[4,4' {1'1'-дихлор-2'-(4''-оксифенил)этиленил} фенилкарбонат]пропана (мономер I), 2,2-ди-[4,4' {1,1'-дихлор-2'-(4''-окси-3'',5''-дибромфенил)-этиленил} 2',6'-дибромфеноксифенилкарбонат]пропана (мономер II).

Для решения поставленной задачи диссертант синтезировал мономеры, содержащие дихлорэтиленовые, карбонатные группы, различного состава и строения. Показано, что синтезированные новые мономеры из-за высокой реакционной способности легко вступают в реакции поликонденсации. К настоящему времени известные ароматические полиэфиры базируются на традиционных бисфенолах, таких как 4,4'-диоксидифенилпропан и 3,3-ди(4-оксифенил)фталид. Все перечисленное выше обуславливает актуальность исследований, проведенных Инаркиевой З.И.

Выбор в качестве объектов исследования производных хлораля, несомненно, перспективен, поскольку и сами мономеры, и полимеры, полученные на их основе, имеют функциональные группы, способные к химической модификации. Это значительно расширяет возможности регулирования свойств образующихся полимерных материалов.

Основные научные результаты диссертанта заключаются в следующем:

– реакцией нуклеофильного замещения синтезированы новые полиэфиркетоны и сополиэфиркетоны на основе гидрохинона и различных бисфенолов: 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. Определены оптимальные условия их синтеза;

– изучены состав и строения полиэфиркетонов. Выполнено подробное ИК-спектроскопическое исследование состава полученных полиэфиров. Частичной заменой гидрохинона в полиэфирэфиркетоне на мономеры различного строения можно существенно регулировать их свойства;

– показано, что введение в структуру полиэфиркетонов фрагментов 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 значительно повышает растворимость полимера, что дает возможность получить растворимые полиэфиркетоны;

– получены новые галогенсодержащие диоксисоединения в качестве мономеров для поликонденсации и изучены некоторые их свойства. Показано, что данные мономеры проявляют высокую активность в условиях акцепторно-каталитической поликонденсации. На их основе получены различные полиэфиркетоны, отличающиеся повышенными деформационно-прочностными характеристиками. Разрывная прочность полимеров выше 130 МПа, что значительно превосходит прочностные свойства 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 интервале 130-195°C, температура начала термодеструкции – выше 400°C. Сополиэфиркетоны не горят и не поддерживают процесс горения.

Структура диссертации характеризуется логичным и четким изложением материала. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения, в которых излагаются результаты исследований, выводы, список цитируемой литературы из 216 наименований. В диссертации приведены 30 рисунков и содержит 16 таблиц, которые дают полную информацию о результатах диссертационной работы.

Во введении дано обоснование актуальности работы и сформулирована основная цель научного поиска.

В обзоре литературы рассматриваются и анализируются результаты исследований известных реакций получения полиариленэфиркетонов, методы их химической и физической модификации, методы создания композиционных материалов на основе данных полимеров, основные области применения. Обзор построен логично, достаточно полно и в нем критически освещены все рассматриваемые вопросы, что позволяет оценить перспективность выбранного автором направления исследований.

Во втором разделе представлены методики синтезов мономеров на основе различных бисфенолов, таких как 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен и бисхлорформата бисфенола А, с концевыми фенольными группами, которые автор использовал в дальнейшем для получения новых полиэфиркетонов. Применением двух различных мономеров получены сополиэфиркетоны, обладающие повышенными эксплуатационными характеристиками. Установлены закономерности реакций синтеза и определены оптимальные условия получения данных мономеров и

полимеров. Состав и строение новых соединений подтверждены методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Новизна данных мономеров и полимеров и способов их получения подтверждены 2 патентами на изобретения РФ.

Третья глава диссертации посвящена синтезу и исследованию свойств новых сополиэфиркетонов с использованием как традиционных мономеров таких как гидрохинон и бисфенол А, так и новых - 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. Разработаны высокоэффективные методы синтеза полиэфиркетонов.

В рамках изучения зависимости огнестойкости полученных полимеров от их строения, автор обнаружил, что большей огнестойкостью обладают структуры, содержащие дихлорэтиленовые группы и атомы брома в макромолекулярных звеньях. Данный факт объясняется диссертантом наличием большого числа объемных атомов хлора на условную единицу макромолекулы. Заслуживает внимание в диссертационной работе и тот факт, который отмечает автор на основании анализа величин кислородного индекса, что введение атомов брома в ароматические ядра (полимеры на основе 1,1-дихлор-2,2-(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена) приводит к значительному увеличению огнестойкости, по сравнению с системами только с дихлорэтиленовыми мостиковыми группами (полимеры на основе 1,1-дихлор-2,2-(4-оксифенил)этилена).

Полученные в диссертационной работе ароматические полиэфиркетоны характеризуются широким комплексом эксплуатационных свойств. В частности, полиэфиркетоны на основе различных бисфенолов, могут быть использованы к качестве конструкционных и пленочных материалов. Наличие в полимерах кетогруппы придает им прочность и ударную вязкость, карбонатные группы - определенную пластичность,

простые алифатические группы – эластичность, наличие атомов галогена – огнестойкость.

Подробно изучены деформационно-прочностные, термические свойства, огнестойкость, а также химическая стойкость полученных полимеров. Несомненным достоинством работы является то, что автор привел сравнительную оценку свойств разработанных материалов с аналогичными свойствами промышленного полиэфирэфиркетона на основе гидрохинона и полиэфиркетона на основе 4,4'-диоксидифенилпропана.

Выводы базируются на грамотном анализе большого объема экспериментального материала, логично вытекают из основных положений диссертационной работы и демонстрируют ее итоги. Они полностью соответствуют поставленным целям и задачам.

Следует отметить, что все поставленные задачи диссертантом выполнены на самом высоком уровне, и это, несомненно, свидетельствует о высокой квалификации автора; работа написана ясным языком, достоверность результатов исследований не вызывает сомнений.

Разработанные полимерные материалы целесообразно рекомендовать для внедрения в практику. Результаты работы могут быть использованы в следующих организациях: ОАО «Композит» (141070, Россия, Московская область, г. Королёв, ул. Пионерская, 4); АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова» (249033, Калужская обл., г. Обнинск, Киевское шоссе, д.6); Российский химико-технологический университет (РХТУ) имени Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д.9); «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнёва» (Россия, 662972, г. Железногорск Красноярского края, ул. Ленина, 52); Кабардино-Балкарский государственный университет (360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского 175); Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (119991 Москва, ул. Косыгина 4).

Материалы диссертации представляют интерес для исследователей, работающих в области химии и физики полимеров, химиков технологов, связанных с синтезом термо-, огне- и хемостойких полимеров и получением материалов на их основе.

В качестве замечаний к работе необходимо отметить следующее:

1. В работе слишком много внимания уделено обзору литературы. При этом не нашли должного отражения наиболее интересные труды последних десяти лет.

2. Не достаточно полно охарактеризованы значения молекулярных масс синтезированных полимеров и их влияние на различные свойства конечных материалов.

3. Поскольку предлагаемые в настоящей работе полиэферы рекомендуются в качестве огнестойких материалов, то целесообразнее было бы подробнее изучить данную характеристику с привлечением более информативных методик. В частности, желательно применение методики оценки горючести материалов позволяющей определить параметры дымовыделения и тепловыделения.

4. Имеются некоторые стилистически неудачные фразы.

Однако указанные недостатки не снижают высокий уровень диссертационной работы и значимость полученных результатов.

Основные положения диссертации достаточно полно отражены в 12 опубликованных печатных работах автора, включая 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, получены 2 патента на изобретение. Основные результаты работы апробированы на всероссийских и международных научно-практических конференциях.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации и отражает ее основные положения. Выводы, сделанные на основании проведенных экспериментов и полученных результатов, соответствуют поставленной цели и задачам.

В целом диссертационная работа Инаркиевой З.И. «Ароматические полиэфиркетоны на основе гидрохинона и бисфенолов различного химического строения» является законченной научной работой и полностью отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013). По уровню выполненных экспериментальных и теоретических исследований, их достоверности и актуальности, научной и практической важности полученных результатов, диссертация, несомненно, удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения и соответствует специальности и отрасли науки, по которым совету предоставлено право проведения защиты диссертаций.

Отзыв рассмотрен, обсужден и утвержден на заседании семинара лаборатории полимерных и композиционных материалов филиала АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова» (протокол № 11 от «24» ноября 2016 года).

Отзыв ведущей организации составил:

Главный научный сотрудник
лаборатории полимерных и композиционных материалов
филиала акционерного общества «Ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский физико-химический институт
имени Л.Я. Карпова»,
кандидат химических наук



Пебалк Андрей Владимирович

105064, г. Москва, ул. Воронцово поле, 10, стр. 1
Тел.: (495) 917-32-57,
E-mail: apebalk@nifhi.ru

