

ОТЗЫВ

официального оппонента Кумыкова Руслана Машевича на диссертационную работу Шахмурзовой Камилы Тимуровны «Синтез и свойства полиэфиркетона и сополимеров на его основе для применения в аддитивных технологиях», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Актуальность работы. Прогресс в новых областях науки и техники, создание изделий с требуемыми характеристиками, переход от традиционных материалов к использованию новых, многофункциональных, могут быть достигнуты путем создания полимерных материалов с варьируемым комплексом свойств. Несмотря на имеющуюся информацию отечественных и зарубежных исследователей в области синтеза ароматических полиэфиркетонов, оптимизация технологии получения этих полимеров, по-прежнему, является весьма актуальной. В связи с этим диссертационная работа Шахмурзовой К.Т., посвященная синтезу полиэфирэфиркетона и сополимеров на его основе с целью получения полимерных материалов с заранее заданным комплексом эксплуатационных свойств, применимых в 3D-печати, актуальна и имеет большой практический интерес.

Диссертационная работа выполнена на высоком методическом уровне, в соответствии с общепринятыми рекомендациями. Обоснованность научных положений, выводов и практической значимости, сформулированных автором, определяется комплексным подходом к исследованию. Методы исследования полностью соответствуют поставленной цели и задачам. Несомненным достоинством работы является тщательно спланированное и выполненное исследование синтеза полиэфирэфиркетона. Так применение суперконструкционных полимеров в 3D-печати, ограничивается рядом сложных проблем, решение которых требует определенного научно-технического задела, которого нет у производителей аддитивного

оборудования, например, не выявлено влияние размера частиц, структуры полимеров, молекулярной массы, параметров, температуры и времени сплавления/спекания и т.д. на свойства получаемых изделий.

Для анализа полученных данных Шахмурзовой К.Т. использованы современные методы физико-химических исследований. Интерпретация и обсуждение результатов выполнены на основании собственных экспериментов и большого количества изученных автором отечественных и зарубежных публикаций и патентов. Положения, выносимые на защиту, выводы и практические рекомендации логичны, аргументированы и полностью подтверждены результатами исследования.

Научная новизна работы обусловлена получением полимерных материалов на основе полиэфиркетонов, обладающих комплексом ценных свойств, обуславливающих их применение в аддитивных технологиях. Впервые проведены комплексные исследования синтеза полиэфирэфиркетона для получения материалов, способных перерабатываться в изделия методами 3D-печати. Автором впервые продемонстрирована возможность применения сополиэфиркетонов на основе 1,4-дигидроксибензола и 4,4'-дигидроксидифенила в технологии 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити. Показано, что синтезированный низкотемпературной поликонденсацией мономер на основе терефталоилхлорида и 4-хлордифенилсульфона и синтезированные на его основе сополиэфиркетоны являются перспективными материалами для 3D-технологий.

Результаты диссертации имеют большое **практическое значение** для создания новых суперконструкционных полимеров для 3D-печати с заданными технологическими характеристиками, физико-механическими, термическими свойствами.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и изложена на 129 страницах. Работа содержит 39 рисунков и 16 таблиц; список

литературы, состоящий из 243 наименования.

Во введении автором определены цели и задачи исследования, обоснована актуальность, научная ценность и практическая значимость работы.

Первая глава работы носит обзорный характер. В ней отражены основные способы синтеза и свойства ароматических полиэфиркетонов и сополимеров на их основе. Показано, что касательно применимости полимерных материалов в технологии 3D-печати отсутствует научно-технический задел, позволяющий эффективно использовать в аддитивных технологиях суперконструкционные полимерные материалы, в частности, ароматические полиэфирэфиркетоны.

Вторая глава содержит экспериментальную часть работы, в которой описаны методики синтеза полиэфирэфиркетона и его сополимеров с фрагментами 4,4'-дигидроксидифенила, мономера на основе терефталоилхлорида и 4-хлордифенилсульфона, а также синтезированных на его основе сополимеров. Описаны физико-химические методы, использованные при исследовании полученных со- и полиэфиркетонов, а также другие методы исследования, использованные в работе. Экспериментальная часть диссертации производит хорошее впечатление по широкому и квалифицированному использованию современных физико-химических методов исследования, а также по убедительности доказательства структуры всех объектов исследования.

Третья глава диссертационной работы «Обсуждение результатов» посвящена результатам собственных исследований.

В первой части третьей главы рассмотрено влияние блокирования концевых реакционноспособных групп на свойства синтезированных полиэфирэфиркетонов. Установлено, что в качестве блокиратора концевых гидроксильных групп целесообразно использование 4,4'-дифторбензофенона. Хотелось бы отметить, что применение избытка дигалогенсодержащего мономера позволяет одновременно блокировать концевые гидроксильные

группы и эффективно регулировать молекулярную массу полиэфирэфиркетона, позволяя получать полимеры с заранее заданными и, что важно, воспроизводимыми свойствами. Показано влияние молекулярной массы полимеров на размер частиц порошка, сыпучесть и насыпную плотность, являющихся основными критериями для получения качественных 3D-изделий. Методом послойного наложения расплавленной полимерной нити получены образцы, которые по своим физико-механическим характеристикам не уступают зарубежному аналогу PEEK Victrex марки 450P.

Во второй части раздела автор представляет синтез сополиэфиркетонов на основе 1,4-дигидроксибензола и 4,4'-дигидроксидифенила, обладающих комплексом эксплуатационных характеристик, позволяющих отнести их к новым 3D-материалам. Отраженные в данной части результаты исследований содержат сведения о свойствах сополиэфиркетонов с различным содержанием 4,4'-дигидроксидифенила. Синтезированные сополиэфиркетоны характеризуются более низкими значениями кристалличности по сравнению с гомополимером, что позволяет получать более качественные изделия методом послойного нанесения расплавленной нити. Следует также отметить, что «напечатанные» образцы сополиэфиркетонов по упруго-прочностным свойствам не уступают литьевым.

Третья часть главы «Обсуждение результатов» посвящена синтезу мономера новой структуры, исследованы его термические свойства и способность растворяться как в органических, так и в неорганических растворителях. Показана возможность получения полимерных материалов новой структуры на основе данного мономера с более низкими значениями степени кристалличности.

Выводы работы корректны, соответствуют поставленным задачам, полностью отражают результаты выполненного исследования, имеют научную и практическую значимость.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертация хорошо структурирована и оформлена, материал изложен ясно и легко читается.

Достоверность результатов работы не вызывает сомнений. Экспериментальные данные получены с использованием современных методов исследования, грамотно подобраны и использованы известные методы исследования структуры и свойств полимерных материалов.

Работа Шахмурзовой К.Т. достаточно широко апробирована, результаты исследования представлены на российских и международных научных конференциях. По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, из них 3 статьи – в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 3 статьи – в научнотретических базах данных Web of Science и Scopus, получено 2 патента. Публикации полностью отражают результаты исследований.

Все вышесказанное, несомненно, можно отнести к достоинствам работы.

Однако хотелось бы в качестве замечаний выделить следующие моменты:

1. В диссертационной работе не приведены значения молекулярных масс, синтезированных полиэфирэфиркетонов в зависимости от избытка дигалогенсодержащего мономера- 4,4'-дифторбензофенона.

2. Все синтезы проводились в дифенилсульфоне, интересно было бы провести синтез сополиэфиркетонов с более низкой степенью кристалличности в разных аprotонных растворителях.

3. Необходимо было привести данные турбидиметрического титрования для полного суждения о получении сополимеров, а не смеси гомополимеров.

4. При чтении диссертации и автореферата были обнаружены незначительные технические опечатки.

Сделанные замечания не затрагивают основные положения работы и не снижают ее ценности; диссертация является законченным исследованием, в

котором разработаны полимерные материалы с комплексом практически важных свойств, изучены закономерности их образования и особенности структурной организации.

Диссертационная работа Шахмурзовой К.Т. выполнена на высоком научном уровне и соответствует паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения по 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» и 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».

Результатом работы является решение важной задачи актуального направления в химии и технологии высокомолекулярных соединений.

По своей актуальности, научно-практической значимости и новизне диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. для кандидатских диссертаций, а ее автор, Шахмурзова Камила Тимуровна, достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент
доктор химических наук
(02.00.06 – высокомолекулярные соединения),
профессор кафедры технологии
продуктов общественного питания и химии
Федерального государственного
бюджетного образовательного

учреждения высшего образования
«Кабардино-Балкарский
государственный аграрный
университет им.В.М. Кокова

P. Кумыков

Р.М. Кумыков

360030, г. Нальчик, пр. им. В.И. Ленина, 1в
Тел. 8(8662) 47-17-40
E-mail: kumykov.pga@mail.ru

