

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

**на диссертационную работу Шахмурзовой Камилы Тимуровны на тему «Синтез и свойства полиэфиркетона и сополимеров на его основе для применения в аддитивных технологиях», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения**

Одной из важнейших задач химии высокомолекулярных соединений в последние годы является синтез новых полимеров и сополимеров, обладающих заданным комплексом свойств, на основе которых можно сформировать современные функциональные материалы для различных отраслей промышленности. В связи с развитием прорывных технологических направлений потребность в подобных отечественных материалах постоянно возрастает. Одновременно с этим, остро стоит проблема замены деталей и частей металлических конструкций машин и агрегатов на изделия из полимерных композиционных материалов и конструкционных пластиков без потери эксплуатационных характеристик. Существующие на сегодняшний день технологии переработки объектов полимерной химии и формования изделий сложной геометрии с помощью аддитивных подходов позволяют успешно решать поставленные задачи. Среди перспективных материалов, перерабатываемых методом 3D-печати, особое место занимают полиэфиркетоны, которые сочетают в себе высокие физико-механические свойства с термостойкостью, огнестойкостью и устойчивостью к агрессивным средам.

В связи с вышесказанным, диссертационная работа Шахмурзовой К.Т., которая посвящена синтезу и изучению свойства полиэфиркетона и сополимеров на его основе, является актуальным и практически значимым полноценным экспериментальным исследованием, относящимся к области синтеза высокомолекулярных соединений, полимерного материаловедения и получения полимерных материалов с заданным комплексом физико-механических, термических и технологических свойств, обеспечивающим их применение для аддитивных технологий.

С точки зрения научной значимости и новизны, работа Шахмурзовой К.Т.

вносит значительный вклад в решение проблемы создания эффективных методов синтеза полиэфиркетонов и их сополимеров с заданным комплексом свойств и возможностью их регулирования. Автором впервые разработаны отечественные полимерные материалы перспективные для 3D-печати на основе полиэфиркетонов различного химического строения и сополимеров на их основе, в частности, исследованы ранее не изученные сополиэфиркетоны основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4'-дигидроксидифенила, синтезирован новый мономер на основе терефталойлхлорида и 4-хлордифенилсульфона, с использованием которого синтезированы сополиэфиркетоны и изучены их физико-химические, механические и термические свойства. Отдельно необходимо отметить часть работы, посвященную исследованию термической и термоокислительной деструкции синтезированных полиэфирэфиркетонов и сополимеров методом газовой хроматографии с использованием оригинальной пиролитической ячейки, фактически, моделирующей термические превращения полимеров при температурах переработки методом 3D-печати, и установлению кинетических характеристик процессов термического разложения полиэфиркетонов в зависимости от их структуры и условий получения.

Дополнительно отмечу, что технологическая и практическая значимость проведенных исследований и полученных результатов обусловлена тем, что автором впервые продемонстрирована возможность применения полиэфиркетонов и сополимеров на основе 4,4'-дигидроксидифенила в качестве материалов для 3D-печати, изделия из которых по физико-механическим свойствам не уступают литьевым.

#### **Оценка содержания диссертации, ее завершенности:**

Диссертационная работа Шахмурзовой Камилы Тимуровны построена по традиционной схеме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и заключения, где сформулированы выводы по работе. Диссертация изложена на 129 листах, содержит 39 рисунков и 16 таблиц. Библиографический список включает 243 наименования. Работа написана четким и ясным языком, принципиальных замечаний к оформлению диссертации и автореферату не имею.

Основные результаты, полученные Шахмурзовой К.Т. в ходе выполнения

диссертации, изложены в 8 печатных работах, из них 3 статьи – в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и 3 статьи – в изданиях, цитируемых в наукометрических базах Web of Science и Scopus, автором получено 2 патента РФ. Результаты работы прошли апробацию и обсуждение на 4 международных и 1 всероссийской конференциях. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основное содержание диссертации.

**Во введении** Шахмурзовой К.Т. определены цели и задачи исследования, обоснована актуальность, научная и практическая значимости работы. На защиту вынесены шесть основных положений, которые соответствуют поставленной цели исследования и конкретным задачам, а также отвечают актуальности и практической значимости работы.

**В первой главе** работы представлен подробный и объемный литературный обзор, в котором описаны известные к настоящему моменту способы синтеза ароматических гомо- и сополиэфиркетонов с различной архитектурой и составом основной цепи и боковых заместителей методами нуклеофильного и электрофильного замещения, с детальным описанием химических реакций и условий их проведения, а также ряда свойств, синтезируемых полимеров и сополимеров. Практически все описанные полимеры и сополимеры рассмотрены с точки зрения возможности и перспективности их переработки, в частности, методами аддитивных технологий с применением 3D-принтинга. Отдельно рассмотрены накопленные к настоящему моменту литературные данные о переработке выбранного класса объектов методом 3D-печати: послойным нанесением расплавленной полимерной нити и селективным лазерным спеканием. Показано, что, решающими факторами при переработке полимеров методами 3D-печати являются: структура мономерного звена полимеров и состав сополимеров, их температуры плавления и кристаллизации, молекулярно-массовые характеристики, температурные условия формования, размер и форма частиц порошка, а также скорость и мощность лазера при селективном лазерном спекании.

Экспериментальная часть работы традиционно представлена во **второй главе** диссертации. Автор подробно описывает методики и условия синтеза полиэфирэфиркетона и сополимеров на его основе, характеризует все

использованные в работе исходные вещества и растворители. Отдельно описаны физические и физико-химические методы исследования выбранных объектов, а также методы определения технологических свойств порошков синтезированных полимеров и сополимеров, методы приготовления стандартных образцов для испытаний. Важно, что в работе использованы стандартизованные методики, что позволяет проводить корректное сравнение полученных результатов. В целом, экспериментальная часть диссертации производит вполне хорошее впечатление по объему и детализации прописанных синтетических подходов, а также квалифицированному выбору и уровню современных физических и физико-химических методов исследования.

**Третья глава** диссертационной работы посвящена обсуждению полученных автором результатов исследования. Логика построения этой части работы заложена в разделе 3.1 и подчинена необходимости выявления влияния условий синтеза на реологические, термические и физико-механические свойства полиэфирэфиркетона и его сополимеров с целью получения материала, применимого в 3D-печати.

Глава состоит из трех основных разделов, посвященных (1) оптимизации методики синтеза полиэфиркетона, регулированию его реологических характеристик, исследованию влияния молекулярной массы на термические и физико-механические свойства и влияния условий синтеза на размер частиц порошка гомополимера; (2) синтезу и свойствам сополиэфиркетон на основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4'-дигидроксидифенила; (3) синтезу нового мономера на основе терефталойлхлорида и 4-хлордифенилсульфона и сополимеров на его основе.

Структура всех синтезированных полимеров и сополимеров подтверждена методом ИК-спектроскопии. Термохимические свойства объектов изучены методом дифференциально-сканирующей калориметрии.

В отдельных разделах для каждого объекта исследования описана апробация применения его в 3D-печати методами послойного нанесения расплавленной полимерной нити и селективного лазерного спекания.

Диссертантом выполнен значительный объем экспериментальных исследований по подбору оптимальных условий синтеза и изучению свойств

полиэфиркетонов и их сополимеров, показана возможность направленного синтеза термо-, огне- и гидролитически стойких полимеров, содержащих концевые галогеновые группы. Регулирование длины макромолекулярной цепи синтезируемых полиэфирэфиркетонов проведено варьированием соотношения исходных мономеров и введением монофункционального реагента. Охарактеризован полученный ряд полиэфирэфиркетонов, и показано, что при увеличении в реакционной среде избытка 4,4'-дифторбензофенона молекулярная масса продуктов снижается, закономерно снижается их температура стеклования, при этом, наблюдается увеличение температуры плавления и кристаллизации. Однако, оба температурных перехода смещаются в область повышенных температур не пропорционально друг другу. В процессе переработки таких полимеров значительная разница значений температур плавления и кристаллизации позволяет системе находиться в состоянии переохлажденного расплава длительное время, что улучшает структуру и свойства формируемого изделия. Для синтезированных полиэфирэфиркетонов показано, что с уменьшением молекулярной массы «технологическое окно» переработки сужается.

В целях улучшения технологичности синтезированных объектов и с учетом закономерностей, выявленных при изучении синтеза гомополимера, автором предложено перейти к сополиэфиркетонам с фрагментами 4,4'-дигидроксидифенила. Данное направление исследования оказалось оправданным, поскольку удалось синтезировать сополимеры, обладающие сходно высокими физико-механическими свойствами и характеризующиеся меньшими значениями степени кристалличности. Автором показано, что синтезированные сополимеры обладают высокой термостойкостью и применимы для получения качественных изделий методом 3D-принтинга.

Синтез нового мономера на основе терефталоилхлорида и 4-хлордифенилсульфона представлен в разделе 3.3 диссертации. Мономер растворяется во многих полярных и неполярных растворителях, содержит реакционноспособные галогеновые концевые группы, и сополимеры, синтезированные автором с использованием данного мономера являются кристаллическими и обладают достаточно высокой термостойкостью. Отмечу,

что данному направлению в работе уделено достаточно скромное внимание, что позволяет говорить о потенциале и перспективах продолжения работ в данном научном направлении.

В **Заключении** работы автор формулирует **выводы**, которые полностью отражают результаты выполненного исследования и соответствуют поставленным задачам, а также имеют научную и практическую значимость. Работа выполнена автором самостоятельно и при непосредственном ее участии. Сделанные по работе выводы являются корректными и обоснованными. Еще раз отмечу, что работа выполнена на высоком научном уровне. Экспериментальные данные получены с использованием современных физических и физико-химических методов исследования.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения по Формуле п. 1 «синтез олигомеров, в ряде случаев специальных мономеров, полимеров и сополимеров» и п. 5 «синтез многофункциональных полимеров и композитов, интеллектуальных структур с их применением», а также по Области исследования 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».

**Диссертация не лишена недостатков**, среди которых необходимо отметить следующие:

1. В главе 3 на рисунке 19 представлены результаты термогравиметрического анализа образцов ПЭЭК. Из рисунка видно, что кривая 2 соответствует чистому полимеру, в то время как кривая 1 характеризуется наличием «ступеньки» потери массы, что говорит о наличии второго компонента в составе объекта исследования с температурой кипения около 220°C. При этом, температура начала деструкции на кривой 1 смещена в область более низких температур, что говорит о меньшей термостойкости этого объекта.

2. В работе приведены микрофотографии морфологии порошков синтезированных полиэфирэфиркетонов на основе 1,4-дигидроксибензола и

4,4'-дифторбензофенона (рисунок 25), однако, в экспериментальной части описание данного метода и приборной базы отсутствуют.

3. В главе 3, на стр.78, второй абзац, автором допущен повтор в тексте.

4. На стр. 94 автор делает количественное сравнение прочностных характеристик синтезированных сополиэфиркетонов с другими суперконструкционными полимерами, используемые в 3D-печати: полифениленсульфоном и полиэфиримидом, не указывая ссылки на литературные источники, где описаны данные характеристики.

5. К сожалению, в работе мало уделено внимания исследованию структуры и морфологии образцов, сформированных методами 3D-печати, что можно было бы сделать с помощью электронной микроскопии на поперечных срезах или сколах образцов. Хотелось бы проиллюстрировать рассуждения автора, а также привести анализ природы дефектов, их количества, распределения по размерам и по объему объекта.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы и носят рекомендательный характер.

**Заключение.** В целом считаю, что диссертационная работа Шахмурзовой К.Т. является законченным научным исследованием, в котором определены основные закономерности синтеза полиэфирэфиркетонов и их сополимеров, позволяющие получать термопластичные полимеры с оптимальными термическими, реологическими и физико-механическими свойствами необходимыми для качественной печати 3D-изделий. Работа выполнена на высоком уровне и представляет собой завершенное научное исследование. Результатом работы является решение актуальной и практически значимой задачи химии высокомолекулярных соединений. Приведенные результаты можно классифицировать как новые, обоснованные и имеющие научное и практическое значение для коллективов научно-исследовательских и образовательных организаций, а также для предприятий химической промышленности.

Таким образом, по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости диссертационная работа соответствует пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением

Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и положениям паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, а ее автор, Шахмурзова Камила Тимуровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент

д.х.н., доцент, проректор по науке

Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования

«Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева»

11.03.2019

А.А. Щербина

125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

Тел.: (499) 978-87-22

asherbina@muctr.ru

Подпись *А.А. Щербина*

УДОСТОВЕРЕНИЕ

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
РХТУ им. Д.И.



*(И.И. Каминина)*