

ОТЗЫВ

**официального оппонента Борисова Ильи Леонидовича
на диссертационную работу Байказиева Артура Эльдаровича
«Синтез простых ароматических полиэфиров с кетоксиматными
фрагментами и композиты на их основе», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 –
высокомолекулярные соединения**

Совершенствование технологии получения поликонденсационных полимеров конструкционного назначения по мере расширения сфер их использования становится все более важным и необходимым. Простые ароматические полиэфиры являются востребованными конструкционными полимерами в связи с их высокой термической и химической стойкостью. Для улучшения эксплуатационных характеристик этих полимеров широко применяют химическую модификацию, а также создание на их основе композиционных материалов. Данное направление химии полимеров активно развивается и привлекает внимание большого круга исследователей.

Диссертационная работа Байказиева А.Э. посвящена решению задачи целенаправленного синтеза новых мономеров и простых ароматических блок-сополи-эфиров на их основе, а также блочных бифункциональных соединений, содержащих кетоксиматные группы. Диссертантом методом неравновесной сополиконденсации, протекающей по механизму ароматического нуклеофильного замещения, были синтезированы новые блок-сополимеры, которые сочетают в своей структуре простую эфирную связь, фенильные, кетоксиматные фрагменты, сульфоновые и бензофеноновые мостиковые группировки. Были найдены оптимальные условия для получения блок-сополиэфиров с высоким выходом и заданной молекулярной массой. Им также была проведена модификация промышленного полифениленсульфона полученными блок-сополимерами и неорганическим слоистым силикатом бентонитом-Э.

Полученные композиционные материалы демонстрируют повышенные значения модуля упругости, прочности при изгибе и растяжении, а также относительного удлинения.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы, который включает 201 библиографическую ссылку. Объем диссертации 125 страниц.

В литературном обзоре проведен подробный анализ научных работ по теме диссертации. Проанализированы способы получения и свойства простых ароматических полиэфиров, влияние строения исходных мономеров на свойства образующихся полимеров. Рассмотрены проблемы исследования процессов получения композиционных материалов на основе полимеров и природных слоистых силикатов.

Во второй главе (экспериментальной части) автором приводятся характеристики исходных веществ и растворителей, используемых в работе. Описываются основные методики синтеза новых олигомеров с нуклеофильными и электрофильными группами на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира, и блок-сополимеров на их основе. Также приводится новая методика получения наноразмерного, унимодального бентонита-Э с низким содержанием карбонатов металлов.

Третья глава диссертационной работы посвящена обсуждению полученных автором результатов исследования. Она состоит из пяти разделов, посвященных:

- синтезу ароматических блочных бифункциональных олигомеров, содержащих сульфоновые, кето- и кетоксиматные фрагменты, а также простые эфирные мостиковые группы;
- синтезу блок-сополиэфироксиматов на основе синтезированных блоков с нуклеофильными и электрофильными группами;
- получению унимодального бентонита-Э и исследованию его свойств;

- получению и исследованию свойств композиционных материалов на основе промышленного полимера полифениленсульфона (Radel R), синтезированных модификаторов (блок-сополиэфирсульфоноксимата и блок-сополиэфирсульфонкетонксимата) и бентонита-Э. Структура всех синтезированных соединений подтверждена методами ИК-спектроскопии и элементным анализом.

Диссертантом выполнен большой объем экспериментальных исследований синтеза и изучению свойств блок-сополиэфиров, показана возможность направленного синтеза термо-, огне- и гидrolитически стойких полимеров. Показано, что синтезированные полимеры могут быть использованы в качестве модифицирующих добавок к промышленным полиэфирам с целью улучшения эксплуатационных свойств.

В ходе исследования реакции поликонденсации с участием синтезированных бифункциональных олигомеров были установлены основные закономерности синтеза блок-сополиэфироксиматов с различными мостиковыми группами и найдены оптимальные условия реакции поликонденсации, что позволило получить блок-сополимеры с высокой характеристической вязкостью $\eta_{\text{прив}} = 0,35-0,37$ дл/г.

Введение в основную цепь полимера различных мостиковых групп (– O–, –S–, –SO₂–, –CO–) позволяет использовать их для изготовления терmostойких волокон, пленок, адгезионных материалов и др. Синтезированные блок-сополимеры обладают высокими термическими свойствами, хорошей растворимостью в органических растворителях и совместимостью с простыми полиэфирами.

Важными являются результаты по получению и исследованию бентонита-Э. Состав образцов был исследован с помощью современных физико-химических методов ИК-спектроскопии, рентгенографии, химического и лазерного дифракционного анализа. Разработанный электрохимический способ выделения бентонита-Э из глины позволяет получать нано-порошки с узким распределением частиц по размерам.

Заключительный раздел посвящен модификации промышленного полифениленсульфона синтезированными блок-сополиэфироксиматами и бентонитом-Э. Было установлено, что при сохранении основных физико-механических свойств полимера, при добавлении 5 % по массе каждого модификатора увеличиваются прочностные показатели материала. Это говорит о несомненной практической значимости работы

Обоснованность научных положений, достоверность результатов и выводов подтверждаются согласованностью и воспроизводимостью экспериментальных данных, квалифицированным использованием современных методов исследования (ИК-, ПМР-спектроскопия, термогравиметрический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ и др.).

По диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

- 1) В диссертации довольно расплывчато сформулирована актуальность. Несмотря на новизну и практическую перспективность синтезированных объектов, до конца не ясно, почему диссертант решил заниматься блок-сополимерными модификаторами? Почему выбрал полимеры, содержащие кетоксиматные группы? Возможно, он получил неожиданные для себя результаты в процессе экспериментальной работы и развил данную тематику.
- 2) Недостатком работы является качество представления полученных результатов. Текст изобилует многочисленными запутанными схемами, которые можно было бы существенно упростить. Однако, нет сводной таблицы, где были бы приведены формулы всех синтезированных веществ, их полные названия и основные физико-химические свойства. Исследования носят фрагментарный характер, отсутствуют зависимости физико-химических свойств материала от параметров эксперимента. Например, отсутствуют зависимости свойств полимеров (молекулярная масса, механические свойства и

др.) от условий синтеза, или влияния свойств полимерных композиций от концентрации модификатора.

- 3) К сожалению, диссертант не раскрывает в работе причины повышения прочностных и других физико-химических характеристик полимеров, проявляющегося при введении полимерных и неорганических модификаторов. Например, проигнорирован такой факт, что при введении всего 5 % БсПФЭСО в полифениленсульфон Radel R более чем 2,5 раза увеличивается относительное удлинение при разрыве, при этом остальные свойства материала меняются незначительно. Подробное исследование данного эффекта могло бы украсить работу, усилить ее фундаментальную составляющую и новизну.

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 физико-химические свойства. Диссертационная работа Байказиева А.Э. представляет собой актуальное научное исследование. Стоит отметить высокий вклад и квалификацию автора при выполнении работы. Полученные автором выводы достаточно обоснованы. Работа 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 за-

интересованных отраслях науки и техники».

Диссертационная работа «Синтез простых ароматических полиэфиров с кетоксиматными фрагментами и композиты на их основе» отвечает требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 849), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации Байказиев А.Э. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Автореферат диссертации и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Официальный оппонент,

Ведущий научный сотрудник ИНХС РАН,

кандидат химических наук,

Борисов И.Л.

05.05.2021



Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Тел: +7495 647 59 27 доб.202

E-mail: boril@ips.ac.ru

Подпись Борисова И.Л. удостоверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН

кандидат химических наук,

Костина Ю.В.

