

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Шокумовой Миланы Уматиевны на тему: «Синтез и свойства ароматических сополиэфирэфиркетонов и композитов на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Ароматические полиэфиркетоны занимают особое место среди высокотемпературных конструкционных термопластов. Сочетание высокой термической и химической стойкости, механической прочности и способности к переработке термопластичными методами определяет интерес к этим материалам со стороны авиационной и космической техники, машиностроения, электроники, медицины и аддитивного производства. Вместе с тем их более широкое применение ограничивают сложность получения полимеров со стабильными молекулярно-массовыми характеристиками, высокая температура переработки, а также необходимость управления кристалличностью и межфазным взаимодействием в композиционных материалах.

Перспективным способом регулирования свойств полиариленэфиров является изменение строения макромолекулярной цепи путем совместного использования ароматических диолов и активированных дигалогенаренов различной химической природы. Такой подход позволяет сочетать в одном материале преимущества полиэфиркетонов и полисульфонов, изменять температуру фазовых переходов, растворимость, способность к кристаллизации, огнестойкость и адгезионное взаимодействие с наполнителями.

Таким образом, диссертационная работа Шокумовой Миланы Уматиевны, направленная на установление закономерностей синтеза и свойств новых ароматических полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфирсульфонкетонов, а также на получение порошковых, капсулированных и углеволоконных материалов на их основе, представляет **актуальное направление** исследований в области химии высокомолекулярных соединений.

Содержание и структура диссертации построены традиционно и отвечают требованиям, предъявляемым к научно-квалификационным работам. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, главы с изложением и обсуждением результатов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 144 страницах, содержит 55 рисунков и 11 таблиц; список литературы включает 253 наименования.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, раскрыты научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, сведения о достоверности, апробации, публикациях и личном вкладе автора. Цель работы заключается в получении новых ароматических поли- и сополиэфиров на основе мономеров различного строения и реакционной способности, разработке воспроизводимых и масштабируемых методов их синтеза, изучении структуры и свойств и создании композитов на их основе.

В первой главе «Литературный обзор» проведен анализ опубликованных данных по синтезу, структуре, свойствам и областям применения полиариленэфиркетонов, сополиариленэфиркетонов и сополиариленэфирсульфонкетонов. Рассмотрены электрофильные и нуклеофильные способы формирования макромолекулярной цепи,

влияние строения мономеров и условий поликонденсации, особенности получения порошков и наполненных материалов. На основании проведенного анализа обозначены нерешенные вопросы и обоснованы задачи экспериментальной части.

Вторая глава «Экспериментальная часть» содержит характеристику исходных реагентов, методики синтеза полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфирсульфонкетонов, способы получения порошков и капсулированных образцов, а также методику аппретирования углеродного волокна. Для исследования материалов использованы ИК-спектроскопия, элементный анализ, турбидиметрическое титрование, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактография, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия и физико-механические испытания.

Третья глава «Ароматические полиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфирсульфонкетоны и композиты на их основе» содержит основные результаты исследования. Автором усовершенствовано аппаратное оформление высокотемпературной азеотропной поликонденсации. Дополнительный контроль температуры и состава отгоняемой смеси позволяет более объективно фиксировать завершение отдельных стадий процесса и получать полимеры с требуемой приведенной вязкостью.

Исследование сополиконденсации ароматических диолов с активированными дигалогенаренами показало целесообразность постадийной загрузки диолов с учетом различий в их реакционной способности. По сравнению с одновременным введением компонентов такой прием способствует повышению приведенной вязкости и улучшению ряда механических и теплофизических характеристик сополиэфиров.

Разработаны способы получения мелкодисперсных ароматических поли- и сополиэфиров с преимущественным размером частиц 35-60 мкм. Для ряда составов установлено сочетание растворимости в органических растворителях и способности к кристаллизации. Введение 12-35 мол. % диоксифенилпропана снижает температуру плавления по сравнению с исходным полиэфирэфиркетоном, что расширяет потенциальное технологическое окно переработки.

Получены бромсодержащие поли- и сополиэфиры с повышенными показателями огнестойкости при сохранении высокого уровня термостойкости и прочности. Для исследованных материалов температура 10 %-ной потери массы достигает около 503 °С, а прочность при растяжении составляет 100-125 МПа.

Важным результатом является разработка капсулированных форм ароматических полиэфиров методом коацервации с использованием желатин-пектиновой оболочки. Насыпная плотность материала возрастает с 78,73 до 624,92 кг/м³; одновременно уменьшаются электризуемость, слеживаемость и пылеобразование, что упрощает хранение, дозирование и транспортирование порошка.

Исследованы термическая активация и последующее аппретирование углеродного волокна синтезированными полиэфирами. Показано увеличение содержания кислородсодержащих групп на поверхности волокна и улучшение свойств углеволоконных композитов; для отдельных составов прирост прочности при растяжении достигает 16,6 %. В заключительном разделе приведены результаты предварительной оценки биологической совместимости отдельных сополимеров по показателям гемолиза и хемилюминесцентного ответа клеток цельной крови.

Достоверность полученных результатов обеспечена значительным объемом экспериментального материала и применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов. Представленные таблицы, микрофотографии, дифрактограммы и термоаналитические зависимости позволяют проследить связь условий синтеза, строения и свойств материалов. Основные тенденции воспроизводятся в сериях образцов и согласуются с современными представлениями о нуклеофильной ароматической поликонденсации, кристаллизации полиариленэфиров и межфазном взаимодействии в углеволоконных композитах.

Анализ содержания диссертации позволяет заключить, что комплекс полученных результатов имеет **научную новизну**: В работе впервые на основе ароматических диолов и активированных ароматических диалогенаренов получены около 40 новых ароматических полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфирсульфонкетонов, которые обладают комплексом улучшенных механических свойств, термо-, тепло-, огнестойкостью. В результате исследований предложены способы получения мелкодисперсных АПЭЭК, АСПЭЭК и АСПЭЭСК, имеющих определенные формы и размеры, сочетающие растворимость и кристалличность, перспективные для 3D технологий.

Впервые исследованы процессы аппретирования углеродных волокон синтезированными полиэфирэфиркетонами, сополиэфирэфиркетонами, получены углеволоконные композиты, обладающие повышенными эксплуатационными показателями.

Исследована возможность капсулирования синтезированных поли- и сополиэфиров; получены материалы с высокими значениями насыпной плотности, меньшими электризуемостью, слеживаемостью и пылеобразованием, что упрощает процессы их дальнейшей переработки.

Практическая ценность работы состоит в возможности использования предложенных приемов контроля и проведения поликонденсации при разработке воспроизводимых способов получения ароматических полиэфиров. Синтезированные материалы представляют интерес в качестве термо- и огнестойких конструкционных термопластов, полимерных матриц и аппретов для углеродных волокон.

Получение растворимых частично кристаллических сополимеров, а также мелкодисперсных и капсулированных форм расширяет возможности хранения, дозирования и дальнейшей переработки полиэфиров. Результаты могут быть использованы при последующей разработке порошковых материалов для аддитивных технологий и высокотемпературных углепластиков.

Основные результаты диссертационной работы представлены в 30 печатных работах, в том числе в 10 научных статьях: 7 статьях в рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК Минобрнауки России, и 3 статьях, индексируемых в базе Scopus. Материалы работы обсуждались на российских и международных научных конференциях и семинарах; технические решения защищены патентами Российской Федерации.

Автореферат и научные публикации достаточно полно отражают содержание диссертации и ее основные результаты.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, в том числе пунктам 2, 3, 7-10 области исследований.

При прочтении диссертации возникли следующие замечания и дискуссионные вопросы:

1. В разделе 2.3 уравнение Марка–Хаувинка–Куна приведено как способ определения характеристической вязкости, тогда как в работе представлены преимущественно значения приведённой вязкости растворов фиксированной концентрации.

2. В разделе 3.1 (стр. 53) получение полимеров с «чрезвычайно высокой молекулярной массой» связывается с применением обычной установки. Было бы целесообразно уточнить экспериментальное основание этого утверждения и привести сопоставление результатов синтеза на обычной и усовершенствованной установках при одинаковых составах и режимах.

3. Формулировка раздела 3.1 (стр. 53) «ингибировать реакцию поликонденсации до момента получения высоковязкого раствора полимера» неоднозначна. Необходимо уточнить, имеется ли в виду замедление реакции, её прекращение после достижения заданной вязкости или предупреждение дальнейшего роста молекулярной массы, и описать конкретный способ такого воздействия.

4. В разделе 3.1 и на рисунках 2–4 отгоняемые смеси N,N-диметилацетамид – вода и N-метил-2-пирролидон – вода названы азеотропными. Следует привести основание для такой идентификации при фактическом давлении процесса и уточнить состав отгона. Стабилизация температуры паров и приближение показателя преломления конденсата к значению чистого растворителя сами по себе не доказывают наличие азеотропа и могут отражать изменение состава отгона по мере удаления воды.

5. В разделе 3.1 завершение процесса связывается со стабилизацией характеристик отгона и приведённой вязкости. Поскольку достижение высокой степени полимеризации зависит от степени превращения функциональных групп и их стехиометрического соотношения, возникает вопрос о независимой проверке выбранного критерия завершения синтеза. Определялись ли остаточные функциональные группы или непрореагировавшие компоненты и сопоставлялись ли эти данные с выходом вязкости на плато?

6. Автор делает вывод о большей однородности продуктов по интегральным и дифференциальным кривым турбидиметрического титрования. В описании метода не раскрыты калибровка, процедура расчёта распределения и контроль агрегации.

В тексте имеются отдельные редакционные и библиографические неточности. В частности, во введении указано 13 патентов, тогда как в перечне основных публикаций приведено 12 патентных документов. Указанное расхождение следует уточнить в окончательной редакции.

Высказанные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую положительную оценку диссертации. На основании выполненных автором исследований решена **важная научная и практическая задача**: разработаны воспроизводимые подходы к синтезу ароматических поли- и сополиэфиров, установлены взаимосвязи между условиями их получения, структурой и свойствами, созданы порошковые, капсулированные и углеволоконные материалы с комплексом ценных характеристик,

имеющая существенное значение для отечественной промышленности и отрасли знаний, связанной с разработкой полимерных материалов со специальными свойствами.

На основании вышеизложенного можно заключить, что по своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, степени достоверности и обоснованности выводов диссертационная работа «Синтез и свойства ароматических сополиэфирэфиркетонов и композитов на их основе» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу в области высокомолекулярных соединений. Работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п.9 «Положения о присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842 (в действующей редакции). Автор диссертационной работы Шокумова Милана Уматиевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент,
профессор, доктор химических наук (02.00.06 - высокомолекулярные соединения),
профессор кафедры технологии синтетического каучука,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
Давлетбаева Ильсия Муллаяновна

Адрес места работы: 420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, 68,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Я, Давлетбаева Ильсия Муллаяновна, даю согласие на обработку моих персональных
данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела
Шокумовой Миланы Уматиевны.

Тел. +7 (843) 231-44-45, +7 927 416-42-30

E-mail: DavletbaevaIM@corp.knrtu.ru, davletbaeva09@mail.ru

«6» октября 2026 г.

И.М. Давлетбаева

