

ОТЗЫВ

официального оппонента к.х.н., с. н. с. лаборатории «Синтеза высокотермостойких полимеров», Института высокомолекулярных соединений – ПИЯФ им. Б. П. Константинова, Диденко Андрея Леонидовича на диссертационную работу Парчиевой Марьям Магомедовны на тему: «Синтез и свойства ароматических полиэфиров с дихлорэтиленовыми группами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности:

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Актуальность темы и цели исследования диссертационной работы

Диссертация представляет собой целостное законченное исследование в области химического дизайна новых высокопрочных и термостойких полимерных материалов: ароматических полиэфиров и различных сополимеров на их основе. Одна из острейших задач в полимерной химии связана с получением высокотехнологичных, высокопрочных, огнестойких и термо- и теплостойких полимерных материалов, которые могут иметь предсказуемые конечные свойства на основе установления взаимосвязи синтеза и химической структуры. Такие материалы в мировом научном и технологическом сообществе квалифицируются как *«high performance materials»*, и к ним имеется широкий технологический интерес. В настоящее время с использованием новых мономеров и методов синтеза наблюдается заметное расширение возможностей практического применения ароматических полиэфиров. Технологическое использование ароматических полиэфиров частично ограничено синтетическим подходом к получению, отчистки и переработки их в готовые изделия, особенно это актуально в области применения аддитивных технологий. Развитие Российской промышленности, особенно нефтехимического комплекса и связанным с ним технологий химии высокого передела является важной задачей, и связано с усилиями государства развивать свои собственные научные школы и технологические компетенции в этой области. Поэтому разработка синтетического подхода к получению отечественных новых конкурентоспособных модифицированных ароматических полиэфирных матриц

имеет важное стратегическое значение для развития Российской промышленной продукции.

В ходе диссертационной работы Парчиевой Марьям Магомедовной получены новые перспективные исходные мономеры и ароматические полиэферы на их основе с адаптированными диссертантом методами синтеза. **Целью работы** было исследование закономерностей условий синтеза и химического состава полимеров с их конечными свойствами, нахождение их корреляционных зависимостей, полученных в ходе ее выполнения.

В этой связи разработка Парчиевой Марьям Магомедовной ароматических полиэфиров с дихлорэтиленовыми группами потенциально перерабатываемых в готовые высокотехнологические изделия является в настоящее время **актуальной задачей** и широко востребовано.

Научная новизна

Парчиевой Марьям Магомедовной **впервые** были синтезированы новые мономеры на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил) -2,2-дихлорэтена (или 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил) -2,2-дихлорэтена с 1,1-бис(4-хлорфенил) -2,2-дихлорэтенем по механизму нуклеофильного замещения. Найдены оптимальные условия синтеза ряда новых ароматических полиэфиров и сополимеров на их основе, что позволило получить полимеры с различными мостиковыми группами. Разработаны способы получения ароматических полиэфиров методами: низкотемпературной поликонденсации по механизму акцепторно-каталитической перегидрификации, высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения. Проведено исследование химической структуры и связи ее с конечными свойствами полимера. Следует заметить, что к достоинству рецензируемой диссертационной работы следует отнести развитые в ней методы акцепторно-каталитической поликонденсации синтезированных ароматических полиэфиров, содержащих дихлорэтиленовые группы и атомы галогенов, и проведенные кинетические исследования в условиях катализа при ацилировании бисфенолов хлорангидридами карбоновых кислот. Результаты проведенных исследований содержат элементы существенной научной новизны, имеют научную

ценность, так как расширяют синтетические подходы к получению ароматических полиэфиров в целом.

Практическая значимость

Получены перспективные реакционноспособные мономеры и ароматические полиэферы на их основе, которые в различных условиях технологической переработки могут быть рекомендованы в качестве пленочных материалов и как матрицы в конструкционных изделиях. Получены высокие эксплуатационные характеристики наряду с хорошей растворимостью для пленочных покрытий. Предложенные новые способы получения и переработки полиэфиров могут быть адаптированы для промышленного производства с использованием стандартного оборудования для получения различных классов сложных полиэфиров. Итоги исследования диссертационной работы Парчиевой Марьям Магомедовны подтверждается 4 патентами на изобретение Российской Федерации.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В литературном обзоре приведено достаточное количество ссылок на структуры, связанные с темой диссертации, но не очень много ссылок за последние пять лет, почти нет ссылок на иностранные исследования 5-летней давности, много ссылок из 60х и 70х годов, возможно это связано с тем, что с точки зрения диссертанта представляемый литературный обзор достаточно полный и основывается по большей части на отечественных работах.
2. Во **Ведении** написано: личный вклад автора заключается в *разработке стратегии и тактики выполнения работы*, интерпретации результатов и формулировке выводов. Автор принимал участие в выборе направлений и методов исследования, постановке и решении задач совместно с научным руководителем. Автору принадлежит основная роль в написании и публикации научных работ и патентов. Хотелось бы уточнить вклад автора в экспериментальных работах по синтезу и идентификации полученных

химических структур.

3. Есть небольшое замечание по оформлению диссертационной работы, в некоторых температурных значениях вместо знака градусов стоит буква «О», в экспериментальной части, значения целых цифр после запятой имеют разные разряды чисел, лучше это сделать однообразно, как пример 8,0740 и 2,03 (стр. 59). По моему мнению писать молярные массы до 4 знака после запятой излишне, если вы не пользуетесь сверхточными весами с 5 знаком в ходе синтеза (таблица 4) (стр. 56). В некоторых местах разный шрифт (таб. 15).
4. На мой взгляд главу: 2.3. Инструментальные методы исследования, надо перенести перед главой 2.2. Методики синтеза мономеров и полимеров, так как там уже приводятся значения приведённой вязкости. Кроме того, не расписаны характеристики, параметры и условия выполнения измерений значений физических приборов исследования: ДСК, ТГА, РФА и так далее, не нашел описание СЭМ и в каких условиях проведено, написано на странице 10 и др. Возможно на мой взгляд объединить эти с главой 2.3. Инструментальные методы исследования и в ней все описать.
5. Возможно ли привести с ИК-спектрами, данные ЯМР-спектроскопии. И если это невозможно, можно ли сделать более расширенную выписку значений инфракрасного анализа хотя бы набором значений в ряд, после методик синтеза.
6. Почему диссертант остановился на методике определения вязкости используя вискозиметры Освальда, а не Уббелоде. Можно было использовать определение молекулярных характеристик методом динамического светорассеяния или ГПХ.
7. В таблицах прочностных свойств полимеров не приведены погрешности (таблицы 13, 18).

Однако в целом эти замечания не снижают значимость и важность проведённого диссертационного исследования, и не умоляют научную работу, проделанную Парчиевой Марьям Магомедовной.

Заключение

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 144 страницах, содержит 18 таблиц, 22 рисунка, список литературы и ссылочных данных состоит из 257 наименований. Диссертационная работа Парчиевой Марьям Магомедовны производит впечатление продуманного и грамотно выполненного исследования, а также стройного изложения полученных результатов. Как специалист по синтезу полимеров, прежде всего считаю необходимым отметить высокий квалификационный уровень выполненной в диссертации экспериментальной работы по синтезу исходных мономеров и полиэфиров на их основе. Защищаемые положения диссертации прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях, по теме исследования опубликовано в 22 научных трудах, в том числе: 7 статей в ведущих рецензируемых научных журналах перечня ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, 3 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в базу данных *Scopus*, получено 4 патента на изобретение РФ, 8 работ в материалах международных и всероссийских конференций.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) 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; п. 8. Усовершенствование существующих и разработка новых методов изучения строения, физико-химических свойств полимеров в конденсированном состоянии и других свойств, связанных с условиями их эксплуатации.

По актуальности темы, перечню изученных вопросов, научной и практической значимости результатов, их новизне диссертация Парчиевой Марьям Магомедовны «Синтез и свойства ароматических полиэфиров с дихлорэтиленовыми группами», представляет законченную научно-квалификационную работу, соответствует требованиям, установленным пп. 9-14

Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор диссертационной работы Парчиева Марьям Магомедовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Старший научный сотрудник лаборатории № 1 – Синтеза высокотермостойких полимеров филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, кандидат технических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диденко Андрей Леонидович

Телефон: +7 (911) 709-76-89

E-mail: vanilin72@yandex.ru

Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений

Адрес: 199004, Россия, г. Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., 31

Телефон: +7 (812) 323-74-07

E-mail: imc@pnpi.nrcki.ru

Сайт: <https://macro.ru/>

