

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕТА

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 специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения
(химические науки)

Области применения термостойких и огнестойких полимеров, обладающих высокими физико-механическими характеристиками, постоянно расширяются, и одним из классов таких полимеров, занимающих лидирующие позиции в объеме производства и потребления в различных отраслях промышленности, являются ароматические полиэфиры. Перспективными полимерами из этого класса являются полиарилаты, полисульфоны, полиэфиркетоны и их аналоги. Эти полимеры обладают комплексом полезных свойств, а интерес к ним в плане промышленных разработок обусловлен уникальностью свойств и доступностью сырьевой базы. Несмотря на то, что различные марки ароматических полиэфиров доступны на мировом рынке, следует отметить, что серийное промышленное производство данных полимеров в России практически отсутствует и представлено в основном специальными марками, следовательно, и рынок высокотемпературных полимеров является в достаточной степени импортозависимым. Актуальность разработки технологии производства таких полимеров связана также с тем, что эти материалы находят широкое применение в космической и оборонной промышленности.

Выбор в качестве объектов исследования полиэфиров на основе новых галогенсодержащих бисфенолов является логичным и перспективным путем для достижения поставленной цели.

Научная новизна работы убедительно продемонстрирована. Впервые проведено систематическое исследования по синтезу ароматических полиарилатов на основе новых, ранее не использовавшихся для этих целей

галогенсодержащих бисфенолов. Также разработаны и оптимизированы методы синтеза сополимеров, содержащих сульфоновые и кетоновые группы на основе данных бисфенолов. Установлены закономерности влияния строения и состава полимеров на их ключевые свойства. Новизна подтверждается четырьмя патентами на изобретение РФ.

Практическая значимость работы заложена в ее большом синтетическом потенциале, в использовании доступных методов получения уникальных полимеров, представляющих большой интерес для применения в реальных секторах экономики. Разработанные способы синтеза могут быть востребованы, поскольку общая концепция работы перспективна для синтеза других ароматических сополиэфиров различного строения. Важным достоинством этих способов является возможность использования серийного отечественного оборудования для синтеза и переработки полиэфиров, что открывает путь к промышленной реализации.

О научной и практической значимости работы свидетельствует тот факт, что работа выполнена в рамках научных проектов Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и Российского научного фонда (РНФ).

Диссертационная работа Парчиевой М.М. построена традиционно и включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждение результатов. Общий объем работы составляет 144 страницы, содержит 18 таблиц, 22 рисунка, заканчивается выводами и списком цитируемой литературы (257 источников).

Во введении сформулированы актуальность, цель работы, основные задачи, научная новизна и практическая значимость.

Первая глава представляет собой литературный обзор, который посвящен анализу основных способов получения и свойствам ароматических полиэфиров, сополиэфиров, блок-сополиэфиров и композитов на их основе. Проанализированы данные по основным методам синтеза, свойствам,

областям применения различных ароматических полиэфиров, а также данные по их физической и химической модификации.

В экспериментальной части (глава 2) приведены основные физико-химические характеристики используемых мономеров и растворителей, приведены методы их очистки. Описаны методики синтеза полимеров, а также методы их анализа. Применяемые в работе современные физико-химические и структурные методы (ИК-спектроскопия, ДСК, ТГА, рентгенофазовый, флуоресцентный анализы и др.) исследования с использованием высокотехнологического оборудования свидетельствует о высокой достоверности полученных результатов.

Третья глава диссертационной работы посвящена обсуждению полученных автором результатов исследования и состоит из трех разделов.

В разделе 3.1 описаны синтез и свойства мономеров на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена, 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена и 1,1-ди(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтена методом высокотемпературной поликонденсации, которые в дальнейшем автором используются для получения различных полимеров.

Во второй части третьей главы (раздел 3.2) представлены результаты синтеза и описаны основные свойства полиэфиров на основе указанных мономеров методом т.н. «акцепторно-катализитической» поликонденсации. Процессы синтеза полиэфиров оптимизированы математическими методами планирования эксперимента. Исследовалось влияние температурно-временных и концентрационных воздействий, а также соотношение исходных реагентов и количество катализатора на показатели приведенной вязкости и выхода.

В третьей части третьей главы (раздел 3.3) показана возможность синтеза полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов и сополимеров, содержащих сульфоновые и кето-группы, высокотемпературной поликонденсацией, с использованием новых галогенсодержащих мономеров. Найдены оптимальные условия проведения синтеза с учетом особенностей строения

новых мономеров. Установлено, что увеличение содержания дихлорэтиленовых групп и атомов брома существенно повышает растворимость, огнестойкость, деформационно-прочностные характеристики синтезированных новых полиэфиров.

По материалам диссертации опубликовано 22 работы из которых 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, получены 4 патента на изобретение РФ. Основные результаты работы доложены и опубликованы в материалах международных и всероссийских конференций.

Автореферат и научные публикации автора полностью отражают содержание диссертации.

Тем не менее, как всякая хорошая работа, диссертация Парчиевой М.М. не лишена ряда недостатков.

1. Насколько удалось посчитать оппоненту, в ходе работы над диссертацией Парчиевой Марьям Магомедовной было синтезировано, как минимум, 20 новых галогенсодержащих полиэфиров. Это впечатляет. Однако не для всех полимеров приведены их характеристики, как высокомолекулярных соединений, например, молекулярно-массовое распределение. Поскольку большинство полимеров растворимы, например, в хлороформе, данные ГПХ можно было бы получить и привести.
2. Есть не очень понятные утверждения, например, на стр. 94 «Все синтезированные полиарилаты устойчивы к 10%-ным растворам щелочи до 216 часов экспозиции, но в дальнейшем имеет место медленное падение массы образцов, пока не касающихся деструктивного процесса (до 624 часов)». Если происходит падение массы, значит, все-таки происходит деструкция? Каким образом автор считает, что деструктивного процесса не происходит?

3. На стр. 96 автор пишет: «При высоких температурах структура и строение полимеров претерпевают существенные изменения, связанные с двумя конкурирующими процессами, как процесс термодеструкции, так и процесс структурирования, в преобладающих случаях по двойной связи дихлорэтиленовой группы». Непонятно, какие могут быть процессы «структурирования», связанные с дихлорэтиленовой группой. Сшивка? Это не структурирование. Хотя бы какие-нибудь предположения можно было бы сделать в качестве объяснения.
4. В работе огромное количество обозначений и сокращений. Учитывая впечатляющее количество синтезированных мономеров и полимеров, очень трудно ориентироваться в этих обозначениях. Постоянное обращение к списку сокращений затрудняет чтение текста. Возможно, следовало бы использовать более тривиальные и не очень химические названия, например, тетрабром-бисфенол с дихлорэтиленовым мостиком...
5. Не очень понятен термин «акцепторно-катализитическая поликонденсация», или «акцепторно-катализитическая полиэтерификация». По данным из Литобзора (стр. 14) это смещение равновесия в случае процесса поликонденсации за счет связывания низкомолекулярного продукта реакции за счет донорно-акцепторных взаимодействий низкомолекулярного продукта с гомогенным катализатором.
6. И, наконец, неудачные термины и опечатки: на стр. 14 хлорангидриды дикарбоновых кислот нарисованы неточно: не $\text{C}(\text{=O})\text{-O-Cl}$, а все же $\text{-C}(\text{=O})\text{-Cl}$; на стр. 27 неточные структуры полисульфонов (по повторяющемуся звену получается связь $\text{O}-\text{O}$); аналогичные опечатки структуры на стр. 37; стр. 69 и далее «диоксисоединения» это все-таки бисфенолы, тем более, что и в других местах речь идет о бисфенолах; стр. 70

«азеотропообразователь» – что это такое?; стр. 103 – опечатка на опечатке, равно как и на стр. 108.

Указанные замечания носят частный и дискуссионный характер и не умаляют достоинств диссертационной работы. Они не снижают общей высокой оценки работы, научной и практической ценности результатов исследований.

Диссертационное исследование Парчиевой М.М. на тему «Синтез и свойства ароматических полиэфиров с дихлорэтиленовыми группами» представляет собой научно-квалификационную работу и соответствует требованиям, установленным для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (ч. II «Положения о присуждении ученых степеней» утв. постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в действующей редакции). Тема и содержание диссертации соответствуют паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (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»; 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 Парчиевой Марьям Магомедовны на тему: «Синтез и свойства ароматических полиэфиров с дихлорэтиленовыми группами», является завершенной научно-исследовательской работой, выполненной автором самостоятельно на достаточно высоком научном уровне. По

актуальности, совокупности поставленных и решенных задач, научной новизне и практической значимости, достоверности сформулированных выводов соответствует требованиям, установленным для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (ч. II «Положения о присуждении ученых степеней» утв. постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в действующей редакции), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук
Алентьев Александр Юрьевич

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 6475927(*210); +7(916) 2016855;
e-mail: Alentiev@ips.ac.ru; Alentiev1963@mail.ru

**Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:**

05.17.18 – Мембранные и мембранные технологии, химические науки

Адрес места работы:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, дом 29

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Тел. +7(495) 954-42-67; e-mail: tips@ips.ac.ru

Я, Алентьев Александр Юрьевич, даю согласие на обработку моих
персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением
аттестационного дела М.М. Парчиевой.



Алентьев Александр Юрьевич

«08» декабря 2025 года

Подпись доктора химических наук, ведущего научного сотрудника
ИНХС РАН Алентьева Александра Юрьевича заверяю:

Ученый секретарь
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН,
д.х.н., доцент



Ю.В. Костина

«08» декабря 2025 года