ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Шокумовой Миланы Уматиевны

«Ароматические полиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфирсульфонкетоны и композиты на их основе»

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Отзыв подготовлен по результатам изучения текста диссертации, автореферата и публикаций соискателя по теме работы. В нем рассмотрены актуальность темы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, обоснованность и достоверность положений, выносимых на защиту, а также структура и оформление диссертации.

Актуальность темы исследования

Электронная промышленность, авиационная и ракетно-космическая техника, аддитивные технологии нуждаются в полимерных материалах и композитах, способных длительно работать при высоких температурах и значительных механических нагрузках. Одно из ведущих мест среди таких материалов занимают полиэфиркетоны, и прежде всего ароматические полиэфирэфиркетоны (АПЭЭК), а также сополиэфирэфиркетоны (АСПЭЭК) и сополиэфирэфирсульфонкетоны (АСПЭЭСК). Сочетание высокой тепло- и термостойкости, прочности и химической стойкости сделало эти полимеры одними из основных суперконструкционных термопластов. Их применяют в авиакосмической и электронной технике, а также при изготовлении медицинских имплантатов.

Требования к эксплуатационным характеристикам изделий постоянно растут. Это заставляет искать новые полимеры данного класса и одновременно совершенствовать известные методы их получения. Поэтому разработка новых и модернизация существующих способов синтеза полиэфирэфиркетонов, а также методов их выделения, очистки и переработки остаются важной задачей синтетической химии высокомолекулярных соединений, имеющей и научное, и прикладное значение.

Свойства полиариленэфиров и их сополимеров определяются химическим строением и составом макромолекул. Подбирая исходные мономеры и порядок их чередования в цепи, можно получать сополимеры, сочетающие достоинства разных

классов полиэфиров – полиэфиркетонов, полиэфирсульфонов и др. Полимеры с такой направленно заданной структурой служат перспективной основой матриц полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Отдельного внимания заслуживает получение порошков разработанных сополимеров для 3D-печати изделий, работающих в жестких температурных и механических условиях. Для аддитивных технологий нужны порошки полиэфирэфиркетонов с определенным размером частиц, заданной кристалличностью и температурой плавления. Использование смесей дифенолов и активированных арилендигалогенидов разного строения и реакционной способности позволяет регулировать эти характеристики.

Вместе с тем более широкое применение АПЭЭК, АСПЭЭК и АСПЭЭСК сдерживается отсутствием простых, воспроизводимых и масштабируемых методов синтеза. Диссертация Шокумовой М.У. направлена на решение именно этой проблемы: на разработку таких методов, направленное конструирование структуры полимеров, установление связи между их составом, строением и свойствами, а также на создание новых ПКМ на их основе. Это определяет несомненную актуальность работы.

Для отечественной промышленности эта задача имеет особое значение, поскольку развитие собственного производства суперконструкционных термопластов и композитов на их основе необходимо для обеспечения технологической независимости ключевых наукоемких отраслей.

Научная новизна и основные результаты работы

Главным результатом диссертации является синтез значительного числа (около 40) новых по химическому строению полиэфирэфиркетонов. Получены как гомополимеры, так и двух- и трехкомпонентные сополимеры на основе диолов различного строения и активированных дигалогенаренов. Среди них следует особо выделить:

– три ряда ароматических сополиэфирэфиркетонов (АСПЭЭК);

– три ряда ароматических сополиэфирэфирсульфонкетонов (АСПЭЭСК);

– огнестойкие бромсодержащие сополимеры, перспективные для эксплуатации в экстремальных условиях, в том числе в авиа- и ракетостроении.

Для синтезированных полимеров разработаны способы выделения и очистки, изучены их структура и основные свойства, получены углекомпозиты на их основе.

Важно, что автор не ограничился получением отдельных полимеров, а провел систематическое исследование: в каждом ряду варьировались строение и соотношение сомономеров, что позволило проследить, как эти факторы влияют на молекулярную массу, кристалличность, растворимость, тепло- и огнестойкость продуктов. Переход от двухкомпонентных к трехкомпонентным сополимерам расширяет возможности такого регулирования и дает в руки исследователя гибкий инструмент для получения материалов с заданным комплексом свойств.

Кроме того, в работе впервые:

– усовершенствована высокотемпературная установка для неравновесной поликонденсации в растворе. Контроль параметров отгоняемой азеотропной смеси позволяет следить за ходом и глубиной реакции, оценивать ее кинетические характеристики и регулировать молекулярную массу получаемых полимеров;

– изучено влияние химического строения дифенолов и дигалогензамещенных ариленов на кинетику неравновесной поликонденсации в растворе;

– показано, что постадийная загрузка реагентов в порядке роста их химической активности позволяет получать АСПЭЭК и АСПЭЭСК с более высокой молекулярной массой и лучшими эксплуатационными свойствами;

– определены оптимальные температурно-временные и концентрационные режимы поли- и сополиконденсации, обеспечивающие наилучшие физико-механические и теплофизические показатели гомо- и сополимеров;

– разработаны способы получения порошкообразных растворимых, плавких и частично кристаллических АПЭЭК, АСПЭЭК и АСПЭЭСК, в том числе капсулированных. Капсулирование повышает насыпную плотность порошков и снижает их электризуемость, слеживаемость и пылеобразование, открывает возможность применения синтезированных полимеров в 3D-печати;

– предложен способ переаппретирования углеродных волокон синтезированными АСПЭЭК, позволивший получить высокопрочные композиты на основе дисперсного углеродного волокна.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций

Положения и выводы диссертации опираются на большой массив экспериментальных данных, полученных с помощью комплекса современных физико-

химических методов исследования полимеров и композитов. Результаты интерпретированы грамотно и хорошо согласуются между собой. Положения, выносимые на защиту, подтверждены экспериментом, а выводы соответствуют поставленным задачам и логически следуют из полученных данных.

Достоверность результатов обеспечивается воспроизводимостью экспериментов, применением стандартных методик и современного аналитического оборудования, а также согласованностью данных, полученных разными методами: спектральными, термическими, механическими, рентгеноструктурными и др.

Результаты работы опубликованы в 30 научных трудах, в том числе в 10 статьях (7 – в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, 3 – в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus), и защищены 13 патентами РФ на изобретения. Они неоднократно обсуждались на Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2021–2025 гг.). Все это позволяет считать обоснованность и достоверность полученных результатов подтвержденными.

Теоретическая и практическая значимость результатов

Для науки важны установленные закономерности влияния строения мономеров и порядка их введения в реакцию на кинетику сополиконденсации, молекулярную массу и свойства образующихся сополимеров. Эти данные создают основу для целенаправленного конструирования полиэфирэфиркетонов с заданным комплексом свойств.

Практическую ценность имеют:

– усовершенствованная методика контроля реакции поликонденсации в растворе, позволяющая надежно получать полимеры требуемой молекулярной массы;

– способы получения порошкообразных и капсулированных поли- и сополиэфирэфиркетонов для 3D-технологий;

– новые огнестойкие бромсодержащие сополимеры;

– угленаполненные композиты с повышенными, благодаря аппрету из синтезированного сополимерного ПЭЭК, прочностными характеристиками.

Существенно, что разработанные упрощенные способы синтеза могут быть реализованы на действующих промышленных установках производства суперконструкционных термопластов. Это дает возможность выпустить в ближайшее время опытные партии полимеров и испытать их в нагруженных конструкционных и биосовместимых изделиях для авиации, приборостроения, электроники и медицины.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Результаты работы целесообразно использовать в научных организациях и вузах, занимающихся синтезом полимеров методом неравновесной поликонденсации в растворе и созданием угленаполненных композитов: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» и др. Они также представляют интерес для предприятий, выпускающих изделия из полимер-углеродных композитов, например ПАО «АК «Рубин» и АО НПО «УНИХИМТЕК».

Структура и содержание диссертации

Диссертация изложена на 144 страницах, содержит 55 рисунков, 11 таблиц и список литературы из 253 наименований. По структуре, объему, оформлению и стилю изложения она соответствует требованиям ВАК к кандидатским диссертациям.

Во введении обоснованы актуальность и научная значимость темы, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы. Приведены сведения о методах исследования, апробации результатов, публикациях и личном вкладе автора.

Первая глава (литературный обзор) состоит из двух разделов. В первом проанализированы методы синтеза АПЭЭК, АСПЭЭК и АСПЭЭСК, их достоинства и недостатки; на этой основе сделан вывод о преимуществах синтеза по реакции нуклеофильного замещения. Во втором разделе рассмотрены области применения полиэфирэфиркетонов.

Во второй главе описаны исходные реагенты и способы их очистки, методики синтеза и капсулирования АПЭЭК, АСПЭЭК и АСПЭЭСК, аппретирования углеродного волокна сополиэфирэфиркетоном, а также использованные инструментальные методы исследования.

Третья глава, состоящая из шести разделов, содержит результаты экспериментов и их обсуждение.

Автором предложена усовершенствованная и более информативная методика контроля процессов высокотемпературной поликонденсации в растворе. Она основана на контроле физических параметров паров азеотропной смеси, отгоняемой в ходе реакции.

Большой практический интерес представляет установленное влияние порядка загрузки нуклеофильных реагентов разного строения (гидрохинон и бисфенолы) с различной реакционной способностью на поли- и сополиконденсацию с 4,4'-дифторбензофеноном и на свойства получаемых сополимеров.

Получены порошкообразные АПЭЭК, АСПЭЭК и АСПЭЭСК, которые наряду с аморфной содержат кристаллическую фазу и при этом растворимы в ряде промышленных растворителей. В дальнейшем проведение этой части работы натолкнуло автора на разработку методики микрокапсулирования синтезированных полимеров с целью получения частиц сферической формы, повышения их насыпной плотности, снижения пылеобразования, электризуемости и слеживаемости. Было исследовано влияние температуры, продолжительности процесса и концентрации на размер частиц в трех средах: желатине, яблочном пектине и их смеси. В результате были получены частицы полимеров сферической формы, перспективные для применения в аддитивных технологиях.

Синтезированы новые огнестойкие бромсодержащие АПЭЭК и АСПЭЭК, перспективные для работы в экстремальных условиях, например в авиа- и ракетостроении.

Прочность ПКМ во многом ограничивается слабым взаимодействием на границе «волокно – полимер». С учетом этого автором разработаны угленаполненные композиты, в которых синтезированные сополимеры служат аппретом, усиливающим адгезию волокна к матрице.

В заключении обобщены основные результаты работы и показана их практическая значимость. Выводы диссертации достаточно полно отражают ее содержание.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации.

Диссертация написана грамотным научным языком, материал изложен логично и последовательно, иллюстрации и таблицы информативны и облегчают восприятие результатов. Из текста работы и публикаций видно, что основная часть экспериментальных исследований, обработка и интерпретация результатов выполнены лично соискателем.

Замечания по диссертационной работе

По диссертации можно сделать следующие замечания.

1. Автор работы использовал сложную аббревиатуру для синтезированных полимеров. Как минимум, в сокращениях можно было бы убрать букву «А» (ароматические), так как все рассматриваемые полимеры представляют собой полигетероарилены.

2. В тексте диссертации одно и то же вещество называется различными синонимами, что усложняет восприятие информации (например, гидрохинон чередуется с другим его названием 1,4-диоксибензол, стр. 41 и 42; бисфенол А чередуется с 4,4'-дифенилопропан, стр. 46, 47 и названия разделов 2.2.6 и 2.2.7).

3. Стр. 55. Согласно ГОСТ 11645-2021 «Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов», ПТР определяется при использовании стандартного капилляра (диаметр 2мм, длина 8мм) с указанием температуры и массы груза (в кг или кгс). Поэтому в тексте диссертации нагрузка должна быть указана как 5кг., а не 5 кг/см^2.

4. В списке литературы есть повторные ссылки.

5. В работе много информации, основанной на измерении приведенной вязкости синтезированных полимеров, однако, далеко не всегда указан органический растворитель, который использовали для приготовления стандартных 0,5% растворов.

6. При описании двухстадийного внесения исходных веществ с разной реакционной способностью не указано время проведения реакции с малоактивным мономером перед внесением высокоактивного.

7. Название раздела 3.3 «Порошкообразные ароматические полиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфирсульфонкетоны» не совсем удачное, так как в нем много информации о синтезе сополимеров, их составе и зависимостях от него физических свойств полимеров.

8. При описании синтеза и свойств огнестойких сополимеров автор работы использовал добавку гексабромбензола, но нигде не указано какое количество этого антипирена добавляют по отношению к готовому полимеру.

9. Автором работы разработан способ микрокапсулирования синтезированных полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов, однако данные о пригодности полученных порошков для 3D-печати не представлены.

Отмеченные замечания не являются критичными и не снижают достоинств работы. Общий высокий уровень диссертации не вызывает сомнений. Основные результаты работы и сформулированные автором на их основании выводы обоснованы, их высокий

научный уровень подтверждают публикации в рецензируемых журналах и апробация на научных конференциях.

Заключение

Диссертация Шокумовой Миланы Уматиевны на тему «Ароматические полиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфирсульфонкетоны и композиты на их основе» является завершенной научно-квалификационной работой. В ней на основе экспериментальных и теоретических исследований решена актуальная задача синтеза новых ароматических полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфирсульфонкетонов и композитов на их основе с улучшенными эксплуатационными характеристиками, имеющая существенное значение для химии высокомолекулярных соединений.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) и требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Шокумова Милана Уматиевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, старший научный сотрудник,
зав. Лабораторией конструкционных материалов и сплавов
Центра НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы
и вещества», профессор кафедры СМ13 «Ракетно-космические
композитные конструкции» МГТУ им Н.Э. Баумана _____ И.П. Сторожук

«19» октября 2026г.

105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1.

storozhukip@bmstu.ru, +7-916-566-01-89.

« ВЕРНО »
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА
КИНЯПИНА А.Н.
ОТДЕЛ ПООРГАНИЗАЦИИ РАБОТЫ
ЕДИНОЙ ПРИЁМНОЙ УКСИА
МГТ УИМЕНИ Н.Э.БАУМАНА