

УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

д.х.н., доцент Гущин АА.
« 25 » ноября 2025 г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Одной из ключевых задач современной полимерной химии является создание новых материалов, сочетающих высокую прочность, термо- и огнестойкость. Перспективным классом для решения этой задачи выступают ароматические простые и сложные полиэфиры.

На протяжении последних десятилетий активно ведутся работы по синтезу и исследованию свойств полиэфиров, полученных на основе галогенсодержащих мономеров и олигомеров. Как известно, введение галогенов в макромолекулярную цепь является эффективным подходом к повышению термо- и огнестойкости полимеров.

Таким образом, актуальной проблемой остается комплексное решение, включающее: разработку эффективных методов улучшения свойств ароматических полиэфиров (в том числе с применением новых бисфенолов) для повышения их термических, механических и реологических характеристик и установление корреляции между структурой и свойствами этих систем на основе современных физических концепций для

прогнозирования их ключевых параметров. Исследованию данной проблемы и посвящена диссертационная работа М.М. Парчиевой.

Для решения данной проблемы автор предлагает использовать новые бисфенолы, содержащие атомы галогена и дихлорэтиленовые группы. Наличие в молекулах этих бисфенолов атомов галогена и дихлорэтиленовых фрагментов позволяет предположить, что полимеры на их основе будут обладать повышенными показателями огнестойкости, теплостойкости, термостойкости и высокими физико-механическими характеристиками.

Структура диссертации соответствует традиционной схеме. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, а также изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

В первой главе обобщены основные способы получения, свойства и применения таких ароматических полиэфиров, как полиарилаты, полисульфоны, поликарбонаты, а также сополимеры, блок-сополимеры и композиты на их основе (43 стр.).

Во второй главе приведены основные методики синтеза и исследования мономеров и полимеров. Примечателен обширный спектр примененных методов исследования физико-химических характеристик синтезированных соединений. Установление строения полученных продуктов проведено с использованием ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, вискозиметрии, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, методов механического анализа и др. Анализ этого раздела диссертационной работы позволяет сделать вывод о достоверности полученных результатов.

В третьей главе изложены основные закономерности синтеза новых мономеров и ароматических полиэфиров, а также приведены результаты исследований их физико-химических, механических, термических и других свойств. Третья глава состоит из трех частей.

1. В первой части главы описаны условия синтеза 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. Взаимодействием натриевых солей 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена или 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена с 1,1-ди(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтиленом получены мономеры 1,1-ди-4[4'{1'1"-диокси-фенил-2'2"-дихлор)этенил}феноксифенил]-2,2-дихлорэтен (ДДЕ-С-2) и 1,1-ди-4[4'{1'1"-диокси-фенил-2'2"-дихлор)4"-гидрокси-3",5"-дибром-этенил}феноксифенил]-2,2-дихлорэтена (ДДЕ-ТБС-2). Найдены оптимальные условия синтеза. С использованием ИК-спектроскопии, элементного анализа, метода ацетилирования, термогравиметрического анализа изучены состав и структуры полученных мономеров.

Реакцию проводили в диметилсульфоксиде в присутствии толуола в качестве азеотропообразователя. Для исследуемого процесса оптимальными являются температурный режим в пределах 140-145 °С и продолжительность синтеза - 2 часа.

Во второй части описаны синтез и основные свойства полиэфиров на основе мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 методом акцепторно-кatalитической поликонденсации. На основе синтезированных мономеров (ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2), хлорангидридов фталевых кислот, бисхлорформиата бисфенола А, дихлорангидрида 1,1-ди(4-карбоксифенил)-2,2-дихлорэтена (ХАЭТИК) получены полиарилаты и поликарбонаты различного состава и строения, оптимизированы условия синтеза. Изучены зависимости приведенной вязкости и выхода полимеров от природы растворителя, температуры, времени синтеза, концентрации исходных мономеров, соотношения исходных мономеров, количества катализатора. Показано, что в случае получения ароматических сложных полиэфиров на основе мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 в присутствии триэтиламина в качестве катализатора реакции протекают по механизму общего основного катализа. С учетом

механизма общего основного катализа при ацилировании бисфенолов хлорангидридами карбоновых кислот в растворе в присутствии третичных аминов, проведены кинетические исследования, установлены оптимальные условия синтеза и изучены их основные физико-химические свойства. Изучены зависимости приведенной вязкости и выхода полимеров от природы растворителя, температуры, времени синтеза, концентрации исходных мономеров, соотношения исходных мономеров, количества катализатора. Показана, что, используя различные кислотные компоненты, можно получить полиэфиры различного состава и строения.

Соблюдая подобранные условия синтеза, получены несколько рядов полиэфиров:

- полиэфирилаты на основе мономера ДДЕ-С-2 с дихлорангидридами фталевых кислот, как в отдельности, так и их смеси в равных количествах, а также с дихлорангидридом 1,1-ди(4-карбоксифенил)-2,2-дихлорэтена;
- полиэфирилаты на основе мономера ДДЕ-ТБС-2 с дихлорангидридами фталевых кислот, как в отдельности, так и их смеси в равных количествах, а также с дихлорангидридом 1,1-ди(4-карбоксифенил)-2,2-дихлорэтена;
- полиэфиркарбонаты на основе мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 с бисхлорформиатом бисфенола А.

Возможность использования широкого спектра кислотных компонентов позволила получить полиэфиры с уникальным набором характеристик.

В третьей части третьей главы описаны закономерности синтеза, основные свойства полиариленэфирсульфонов и полиариленэфиркетонов на основе мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 методом высокотемпературной поликонденсации.

Показана возможность использования новых мономеров для синтеза полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов и сополимеров, содержащих сульфоновые и кето-группы методом высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения, благодаря высокой селективности

данного метода. Оптимизация данного процесса позволила получить полиэфиры с высокими значениями приведенной вязкости и с количественным выходом. В рамках общего метода реакции нуклеофильного замещения найдены оптимальные условия проведения реакции с учетом специфики, вносимые в процесс, как новым мономером, так и звеньями другого компонента. При этом окончательный выбор того или иного способа синтеза определялся не только экономической эффективностью, но и возможностью ее реализации на практике.

Показано, что синтезированные мономеры с фенольными функциональными группами проявляют высокую реакционную способность как в реакциях низкотемпературной, так и в реакциях высокотемпературной поликонденсации при получении различных полиэфиров.

Сделанные автором по итогам работы выводы вполне обоснованы и убедительны, поэтому работа может быть оценена как завершенное научное исследование, в котором соискателем решены все поставленные задачи.

Общий объем работы составляет 144 страницы, включая 22 рисунка, 18 таблиц, библиографию из 257 наименований.

Новизна работы. Методом высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения впервые 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-дихлорэтеном. На основе новых мономеров, ароматических дигалогенидов и дихлорангидридов карбоновых кислот различными методами поликонденсации синтезированы ароматические полиэфиры и сополиэфиры. Исследованы особенности и определены оптимальные условия синтеза различными способами поликонденсации новых и модифицированных полиэфиров. Установлены связи между химическим строением и составом полимеров, что позволяет прогнозировать их основные химические и физико-химические характеристики.

Разработаны технологические способы получения новых ароматических полиэфиров, позволяющие получить полимеры с различными мостиковыми группами, такими как сложноэфирные, простые эфирные, карбонатные, сульфогруппы, кето-группы с высокими эксплуатационными характеристиками.

Новизна научных разработок подтверждается 4 патентами на изобретение РФ.

Практическая значимость. В работе получены новые термо- и теплостойкие высокопрочные ароматические полиэфиры, содержащие арилатные, карбонатные, сульфоновые и кетоновые группы с высокими показателями стойкости к горению и агрессивным средам, которые применимы в качестве пленочных и конструкционных материалов.

Одним из достоинств предлагаемых в настоящей работе полиэфиров является ненасыщенность структуры этих полимеров, что заключается в наличии в макроцепи $>\text{C}=\text{CCl}_2$ -группы, которые при определенных температурно-временных условиях способны раскрываться и давать спицовые структуры, а это может существенно улучшить ряд эксплуатационных характеристик материалов. Наличие в структурах полиэфиров различных атомов и группы атомов определяет пластичность, эластичность и гибкость макроцепи, термо- и огнестойкость, высокую деформационно-прочностную характеристику материалов. Учет этих особенностей позволит создать спектр материалов с заранее заданными свойствами.

Диссертационная работа написана доступным научным языком, грамотно используется научная терминология. Иллюстрационный материал доступно подает результаты исследований. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса физико-химических методов исследования (ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, ДСК, ТГА, ДТА и др.).

Основные положения и результаты диссертационной работы опубликованы в 22 печатных работах диссертанта: 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. Материалы диссертации апробированы на Международных и Всероссийских конференциях.

Вместе с тем работа имеет и некоторые недостатки:

1. В экспериментальной части (глава 2) следовало более подробно описать методики получения мономеров и полимеров, а также методики инструментальных методов исследования (имеется только ссылки на ГОСТы).
2. Реакции получения мономеров за счет реакции 1,1-ди(4-хлоренил)-2,2-дихлорэтилена с фенолятами (с.70), называть поликонденсацией (с.8) не следует, т.к. при этом полимера не образуется.
3. Нельзя считать такие приборы как фотоэлектроколориметр ФЭК-56М, рентгеновский дифрактометр ДРОН-6.0, капиллярный вискозиметр ИИРТ-5 современным оборудованием (с.9).
4. Для структурной идентификации синтезированных мономеров и полимеров автор использовал элементный анализ и ИК спектроскопия, информативность которых весьма ограничена. Принимая во внимание возможную разнозвенность синтезированных полимеров и наличие примесей во всех полученных продуктах, представляется целесообразным применение таких методов как ЯМР и масс-спектрометрия.
5. Известно, что на надмолекулярную структуру и физико-механические свойства полимеров кроме их молекулярного строения существенное влияние оказывают молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение. В работе эти данные отсутствуют, что существенно ограничивает прогнозирование их эксплуатационных свойств.
6. Отсутствие склонности к кристаллизации синтезированных полимеров по-видимому свидетельствует об их нерегулярном строении и невозможности использования в качестве волокнообразующих. В этой связи возникает

вопрос, каковы перспективы их применения и каковы возможные способы переработки в изделия.

7. Для оценки возможности использования полученных полимеров в качестве электроизоляционных покрытий было бы целесообразно привести их диэлектрические характеристики.

Указанные замечания не снижают значимость настоящей научной работы, диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему.

Диссертационная работа Парчиевой М.М. логически выстроена, написана хорошим научным языком. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы и позволяет сделать выводы об объеме научных исследований.

Диссертационное исследование 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). 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. 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»), а ее автор, Парчиева Марьям Магомедовна, заслуживает присуждения ученой степени

кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Работа рассмотрена и отзыв утвержден на заседании кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (протокол № 4 от 21 ноября 2025 г.)

Отзыв составили

д.х.н, (02.00.03-органическая химия)

профессор, и.о. зав. кафедрой
химии и технологии высокомолекулярных соединений

+7(4932) 32-92-41 lyubimtsev_av@isuct.ru

153000, г. Иваново, Шереметевский

пр., 7, (к.323)

 Любимцев Алексей Васильевич

д.х.н, (02.00.04-физическая химия)

профессор, профессор кафедры
химии и технологии высокомолекулярных соединений

+7(4932) 32-92-41 burmistrov@isuct.ru

153000, г. Иваново, Шереметевский

пр., 7, (к.316)



Бурмистров Владимир Александрович

