«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ФГБУН «Институт
синтетических полимерных материалов»
им. Н.С. Ениколопова РАН.: чл.-корр. РАН,
_____ С.А. Пономаренко
«13» октября 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)- на диссертационную работу Шокумовой Миланы Уматиевны «Синтез и свойства ароматических сополиэфирэфиркетонов и композитов на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Шокумовой Миланы Уматиевны посвящена синтезу и исследованию свойств новых высокотемпературных термопластичных полимеров класса полиэфиркетонов. Этот класс полимеров обладает комплексом уникальных свойств, в который входит прежде всего, термо- и теплостойкость, химическая стойкость, прекрасные физико-механические свойства – в сочетании со способностью к переработке обычными методами переработки термопластов –экструзией и литьем под давлением и 3D принтингом, и т. д. Благодаря этому полимеры этого класса нашли широкое применение в авиации, машиностроении, приборостроении, микроэлектронике. Из представителей этого класса наиболее известен полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), имеющий частично-кристаллическую морфологию и за счет этого, благодаря высокой температуре плавления кристаллической фазы $T_{пл}$ 340°С) - наиболее высокую предельную температуру эксплуатации – до 300°С. Однако полимеры, для которых характерна быстрая кристаллизация, не очень удобны для аддитивных

технологий, в частности, 3D-печати. Модификация химического строения позволяет получать сополиэфиркетоны с регулируемой степенью кристалличности, что важно для использования аддитивных технологий, и поэтому может ускорить процесс масшабирования. Диссертационная работа Шокумовой М.У. направлена на расширение ряда полиэфирэфиркетонов путем введения в полимерную цепь звеньев модифицирующих звеньев и способствует созданию научного задела для планируемого создания в России отечественного производства этих полимеров. Поэтому постановка диссертационная работы является актуальной.

Диссертационная работа Шокумовой М. У. имеет традиционную диссертаций структуру. Она изложена на 152 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, основные результаты и их обсуждение, заключение и список литературных источников (253 наименований). В тексте диссертации содержатся 55 рисунков и 11 таблиц.

Во Введении обоснована актуальность темы исследования, разработкой и совершенствованием методов синтеза ароматических полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов различного строения, способных перерабатываться методами 3D – технологий, и обладающие комплексом ценных термомеханических характеристик.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, в котором изложена имеющаяся научная информация по данному направлению. Рассмотрены методы синтеза полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов различного строения методами поликонденсации по электрофильному и нуклеофильному механизму, данные о влиянии строения мономеров на свойства полиэфиров. В результате проведенного анализа литературных данных сделан вывод о том, что для проведения дальнейших исследований синтез ароматических поли- и сополиэфиркетонов по реакции нуклеофильного замещения является более предпочтительным и

перспективным. Существенное внимание в обзоре уделено композиционным материалам на основе данной группы полимеров, областям их применения.

На основании проведенного анализа литературы определены задачи диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена характеристикам используемых реагентов, методикам синтеза полимеров, способам модификации получаемых полимеров (аппретирование углеволокон, микрокапсулирование и др.), использованным в работе методам исследования свойств полученных полимеров, приборному и аппаратурному оформлению исследования.

В третьей главе представлены основные результаты исследования и их обсуждение.

В разделе 3.1. исследована кинетика поликонденсации по оценке количества выделившейся воды - как побочного продукта реакции. Расчет проводили по данным измерения показателя преломления отгоняемой смеси. За момент окончания поликонденсации принимали момент, когда показатель преломления отгоняемой смеси становился неотличим от показателя преломления чистого растворителя. Реакцию проводили с использованием в качестве растворителей N, N-диметилацетамида (N, N-ДМАА) и N-метилпирролидона(N-МП).

В разделе 3.2. представлены и обсуждены результаты исследования зависимости молекулярной массы полимеров кислотности исходных бифенолов от порядка загрузки соответствующих исходных фенолятных солей. Установлен факт влияния на скорость поликонденсации порядка введения сомономеров. На основании результатов предварительных опытов сделано заключение о целесообразности проведения реакции синтеза АПЭЭК и АСПЭЭК в две стадии: сначала вводится менее активный диол, после чего добавляется более активный. Заданный брутто-состав полученных сополимеров подтвержден методами ИК-спектроскопии, изучены их термические прочностные характеристики. Исследования хода реакций

позволили серию новых сополимеров новые АСПЭК и АСПЭСК охарактеризовать их термостойкость методом ЕГА к термоокислительной деструкции.

Раздел 3.3. лиссериации Шокумовой М.У. посвящен синтезу порошкообразных сополимеров, исследована зависимость термомеханических свойств полимеров от их состава. Разработанная методика синтеза позволила получить порошкообразные полимеры правильной сферической формы, с оптимальным для переработки гранулометрическим составом.

В разделе 3.4. приводятся структуры новых полимеров с повышенной огнестойкостью. Задача повышения огнестойкости решается путем введения в структуру полимера бромсодержащих диолов. Приводятся результаты исследования их термических свойств и огнестойкости.

В разделе 3.5. автором описаны его эксперименты по микрокапсулированию порошков полученных полимеров. В них сделана попытка за счет микрокапсулирования в гидрофильную полимерную оболочку устранить некоторые проблемы, связанные с переработкой порошкообразных полимеров (наличие «пылящей» фракции, электризуемость порошка, и др.). Полученные в результате экспериментов капсулированные образцы ароматических полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонов не слипаются, не электризуются и легко перерабатываются методами литья под давлением и экструзии. Материалы можно рекомендовать для использования в 3D печати.

Раздел 3.6. диссертации посвящен получению композиционных материалов на основе полученных полимеров. Для повышения адгезионной прочности на границе армирующий наполнитель - связующее использованы углеволокна, модифицированные термической активацией поверхности с последующей обработкой аппретом, в качестве которого был использован разбавленный раствор сополиэфирэфиркетона. Исследование позволило

получить композиционные угленаполненные материалы с высокими физико-механическими показателями.

В разделе 3.7. приводятся исследования полученных образцов на биологическую совместимость. Выявлено, что образцы не обладают цитотоксической и гемолитической активностью, а, следовательно, могут быть использованы в качестве материалов для изготовлений изделий медицинского назначения.

Научная новизна выполненной работы заключается в том, что впервые получены около 40 новых ароматических полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфирсульфонкетонов, которые обладают комплексом улучшенных механических свойств, термо-, тепло-, огнестойкостью. Выявлено, что сополиконденсация ароматических диолов с активированными ароматическими дигалогенаренами и постадийной загрузкой реагентов в соответствии с их химической активностью, позволяет получать АСПЭЭК и АСПЭЭСК с более высокими показателями молекулярной массы.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении влияния химического строения сомономеров и условий синтеза сополиэфиркетонов в реакциях неравновесной нуклеофильной поликонденсации на их реологические, термические, теплофизические и механические свойства АПЭЭК, АСПЭЭК и АСПЭЭСК.

Практическая ценность диссертационной работы заключается в том, что предложена методика синтеза полиэфиров, полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов, которая позволяет осуществлять его контроль и получать продукты сополиконденсации.

Ряд синтезированных АПЭЭК, АСПЭЭК, АСПЭЭСК обладает определенной степенью кристалличности, сохраняя растворимость в доступных промышленных растворителях, что расширяет возможности их переработки. Синтезированные поли- и сополиэфиры по своим

механическим, термо- и теплофизическим показателям, биологической совместимости перспективны для применения в разных условиях эксплуатации.

Как следует из текста диссертации, микрокапсулированные ароматические полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетоны не слипаются, мало электризуются, легко перерабатываются литьем под давлением. Насыпная плотность существенно выше, чем у исходных полимеров. Материалы можно рекомендовать для использования в 3D печати в качестве основы композиционных материалов специального назначения.

Обработка углеродного волокна путем химической или термической активации с последующим аппретированием, позволила получить полимерные композиционные материалы с высоким комплексом полезных эксплуатационных показателей.

Содержание диссертации соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения:
п.2, в части «Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм»;п.3, в части «Структурная модификация полимеров»; п.9, в части «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».

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе Шокумовой М.У., и обоснованность выводов исследований подтверждается согласованностью полученных данных и использованием классических и современных физико-химических и физико-механических методов испытаний. Публикации. По результатам исследований опубликованы 30 печатных научных работ, в том числе 7 – в изданиях из перечня ВАК, 3 – в

изданиях, входящих в международную базу данных Web of Science и Scopus, 13 – патентов РФ на изобретения.

По диссертации Шокумовой М.У. возникли следующие вопросы:

По диссертации Шокумовой М.У. имеются следующие замечания:

1) В диссертации есть указание на то, что синтезировано 40 новых синтезированных сополимеров, однако характеристики, подтверждающие химическое строение, приведены только для некоторых. Следовало бы привести сводную таблицу с характеристиками всех синтезированных сополимеров (растворимость, степень кристалличности, средняя молекулярная масса, и т.п.).

2) В литературном обзоре следовало бы обязательно включить в рассмотрение статьи и обзоры научной группы из ИНЭОС РАН - дхн В.В. Шапошниковой и С.Н. Салазкина - по синтезу сополимеров ряда полиэфиркетонов, которые были опубликованы в журналах Высокомолекулярные соединения, Российский химический журнал, Известия академии наук (например, Известия. Академии наук, сер. хим., 2022, №2).

3) В экспериментальной части не приведена методика расчета и погрешность определения значений конверсии в диапазоне 95-100%, где происходит резкий рост молекулярной массы масса полимера; не приведены синтезы на основе мономеров ДОФС, ДОФФ.

4) В экспериментальной части отсутствуют данные об очистке растворителей в том числе, амидных, в которых проводился синтез, при том, что содержание воды в исходной смеси критически важно для кинетики процесса.

5) По использованной в работе терминологии. Отгоняемая из реакционной системы смесь воды и амидного растворителя переменного состава ошибочно названа «азеотропом».

6) Одним из важных результатов работы является вывод о том, что последовательное введение сомономеров в систему «соответственно их реакционной способности» приводит к увеличению молекулярной массы. мономер. Следовало бы уточнить формулировку, указав, что имеются в виду только эксперименты, в которых сначала вводили мономер с более низкой реакционной способностью. Эксперименты с обратным порядком введения сомономеров, к сожалению, не проводили, а их результат был бы очень интересен.

7) Для определения полидисперсности полимеров в работе использован весьма косвенный метод турбидиметрии, а не гель-хроматографии (ГПХ).

8) На стр. 48 диссертации приведена фраза «Характеристическую вязкость определяли по уравнению $[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$ Марка-Хаувинка». Вероятно, в этом предложении ошибка? При этом нигде в диссертации значения характеристической вязкости полимеров не приведены.

9) Как можно понять из текста, микрокапсулирование порошкообразного сополимера было предпринято для его последующего потенциального использования в методе лазерного спекания. В этой связи неясно, чем обусловлен выбор желатины в качестве микрокапсулирующего агента? Что будет с желатиной при лазерном спекании?

10) Некоторые выводы по диссертационной работе содержат общие фразы типа «…Проведено исследование…», то есть выводы сформулированы недостаточно конкретно.

11) К сожалению, имеется довольно много замечаний по оформлению диссертации: ссылки, приведенные после литературного обзора, расставлены не по порядку; часть приведенных ссылок (162, 163, 166, 183-189, 194) отсутствует в тексте. Имеется ошибка в схеме реакции (стр.15), в формуле полимера на стр. 58, структуры на стр. 13 не соответствуют тексту, на стр. 59 не хватает одной структуры, неправильно указаны номера рисунков 10-12 вместо 9-11), не указано, о каком полимере идет речь на рис.20, на стр. 80

перепутаны аббревиатуры АСПЭЭК I и АСПЭЭК II; ля одних и тех же соединений использованы разные аббревиатуры, например, для 4,4`-диоксидифенилпропана: аббревиатуры ДОДФП и ДОФП; в тексте иногда пропущены слова, не согласованы падежи, и т.д.

Указанные замечания не снижают значимость основных результатов настоящей научной работы.

Результаты исследований имеют важное научное и практическое применение и могут представлять интерес для таких организаций как Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, МИРЭА – Российский технологический университет, АО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова», Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ), Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений и в других профильных организациях, связанных с данной областью химии.

Диссертационная работа Шокумовой Миланы Уматиевны, выполненная на тему «Синтез и свойства ароматических сополиэфирэфиркетонов и композитов на их основе», представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная научная и практическая задача: разработаны масштабируемые и воспроизводимые методы синтеза ароматических сополиэфирэфиркетонов, обладающих высокими физико-механическими и термическими характеристиками, повышенной огнезащищенностью. Результаты диссертации имеют важное значение для развития химии термостойких высокомолекулярных соединений. По актуальности, научной новизне, объему и обоснованности научных езультатов и выводов и практической ценности диссертационная работа Шокумовой Миланы Уматиевны соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным

постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Шокумова Милана Уматиевна ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. - Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Шокумовой Миланы Уматиевны «Синтез и свойства ароматических сополиэфирэфиркетонов и композитов на их основе» обсуждена; основные положения отзыва сформулированы, заслушаны и утверждены на заседании расширенного коллоквиума лаборатории термостойких термопластов. присутствовали 3 доктора и 5 кандилатов наук по специальности 1.4.7.-высокомолекулярные соединения, аспиранты и научные сотрудники отдела конструкционных полимеров ИСПМ РАН. Решение о положительном характере заключения по диссертации, с учетом сделанных замечаний принято единогласно (протокол №_5__ от 03.09. 2026 г.).

Отзыв составил;

Александр Алексеевич Кузнецов

доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник, заведующий лабораторией термостойких термопластов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Адрес: 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70
Тел.: +7 (495) 332-58-27
E-mail:kuznetsov@ispm.ru

Подпись проф. А.А. Кузнецова заверяю:
Ученый секретарь ИСПМ РАН, к.х.н. Е.В.Гетманова
Тел. +7(495)332 5827; e-mail: getmanovaev@ispm.ru