

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
(МИНОБРНАУКИ РОССИИ)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ им. Н.С. ЕНИКОЛОПОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИСПМ РАН)

117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70
Тел./факс: (495) 335-91-00
Факс: (495) 718-34-04
e-mail: dir@ispm.ru
ИНН 7728021249 ОГРН 1037739764171 ОКПО 02699257

№ _____

на № _____

«Утверждаю»

И.о директора ИСПМ РАН

чл.-корр РАН С.А. Пономаренко

Пономаренко
«26» февраля 2024 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук на диссертационную работу Гришина Сергея Вячеславовича, выполненную на тему «Термостойкие ароматические олигоэфирсы на основе 4-гидроксibenзойной кислоты», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

1. Степень актуальности темы диссертационного исследования

Одним из приоритетных направлений полимерной индустрии в России является создание термостойких конструкционных материалов свойств применения в высокотехнологичных отраслях промышленности. Жидкокристаллические ароматические полиэфиры являются важным классом конструкционных полимерных полимеров и привлекают особое внимание в связи с их способностью переходить при нагревании до определенной температуры в жидкокристаллическое состояние, следствием чего является их возможность их легкой переработки экструзией и литьем под давлением, а также получения высокомолекулярных изделий за счет ориентации макромолекул в одном направлении. В настоящее время промышленное

производство в ЖК полиэфиров в России отсутствует. Поэтому тематика диссертационной работы Гришина, направленной на создание соответствующего научного задела, чрезвычайно актуальна.

Целью диссертационной работы Гришина С.В. является синтез и исследование структуры термических и мезоморфных свойств ароматических олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты. Для достижения указанной цели был составлен план работы, в котором было выделено 5 задач, в том числе: выбор исходных мономеров, синтез олигоэфиров методом высокотемпературной поликонденсации, характеристика продуктов, определение их физико-химических и термических свойств и исследование фазовых переходов и интервалов существования мезофаз.

Диссертантом была проведена оценка описанных в литературе способов получения жидкокристаллических полиэфиров, При выборе объектов исследования необходимо было учесть актуальные требования к новым разрабатываемым технологическим процессам, связанные с их экологической безопасностью, экономической целесообразностью производства и доступностью сырья.

Практическая и научная значимость заключается в многочисленных наблюдениях и собранных автором данных, которые были получены в ходе работы. Эта информация должна стать ценным материалом для дальнейших исследований в данной области. С другой стороны, практическая значимость работы заключается в том, что Гришиным С.В. синтезированы новые жидкокристаллические сложные олигоэфиры, что дает возможность для расширения текущего ассортимента термостойких полимерных материалов в будущем, и получен опытный образец пленки толщиной 30 мкм на предприятии МИПП НПО «Пластик» методом экструзии

Научная новизна, на решение которой были направлены усилия диссертанта – синтез новых жидкокристаллических полиэфиров и изучение их структуры и термических свойств. В результате проведенных исследований показано, что:

— использование фенилового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты в синтезе олигоэфиров за счет защиты карбоксильной группы позволяет получить с более высокими показателями термической стабильности в сравнении с олигоэфирами, полученными поликонденсацией 4-гидроксibenзойной кислоты.

— найдено оптимальное сочетание мезогенных фрагментов и фрагментов, создающих изгибы в основной цепи за счет подбора пар основных сомономеров - терефталевой, изофталевой, 2,2'-дифеновой, 4,4'-оксибисбензойной кислот, а также 1,5-дигидроксинафталина, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана и гидрохинона, которое приводит к реализации в них термотропного и лиотропного жидкокристаллического состояния и высокой термостойкости.

Обоснованность научных положений подтверждается корректным выбором цели, задач исследования, большим объемом экспериментального материала.

Достоверность и степень обоснованности

Диссертационная работа выполнена с использованием современных методов исследования (ИК- и ЯМР-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, поляризационной оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа и физико-механических методов исследования), достоверность представленных в работе данных, за некоторым исключением, отмеченным в замечаниях, не вызывает сомнения.

Сделанные выводы по диссертации в целом соответствуют основному содержанию работы.

Результаты диссертационного исследования в полной мере отражены в 2 статьях в журналах из списка, рекомендуемых ВАК, 2 статьях в изданиях, индексируемых в SCOPUS и в 15 работах и тезисах докладов в сборниках научных трудов на всероссийских и международных конференциях.

Диссертационная работа Гришина С.В. имеет завершённый характер. **соответствует паспорту научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов**, в частности, п. 1. паспорта «Физико-химические основы технологии синтетических и природных полимеров, разработка рецептуры; процессы синтеза нетрадиционные) в эмульсии, суспензии, процессы в расплаве и твердой фазе, очистка готового продукта и его характеристика, а также п. 6 паспорта: «Полимерное материаловедение....»

Положения, выносимые на защиту, согласуются со сформулированными задачами, содержанием диссертации и публикаций. Вклад диссертанта в работу значим и не вызывает сомнений.

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа Гришина С.В. завершённой, имеет традиционную структуру, характерную для кандидатских диссертаций и состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и одного приложения. Основное содержание изложено на 135 страницах машинописного текста, включает 23 таблицы и 111 рисунков и 168 литературных источников.

Во введении диссертантом представлены цели и задачи исследования, сформулирована актуальность диссертационной работы, описывается научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе (Литературный обзор) рассмотрены как уже внедренные, так и самые последние направления в усовершенствовании процесса получения термостойких полимеров. Выполнен подробный анализ актуальных проблем, связанных с синтезом жидкокристаллических полиэфиров и технологическими аспектами их переработки и применения. Обзор интересный охватывает достаточно большой объем опубликованных литературных данных и производит хорошее впечатление.

Вторая глава (Экспериментальная часть) представляет собой раздел, в котором описаны состав и методики синтеза объектов исследования. Описаны способы получения целевых продуктов и методы изучения их физико-химических характеристик.

Третья глава (Обсуждение результатов) содержит довольно большой объем экспериментальных результатов по изучению структуры и термических свойств и обсуждение результатов. Последовательно описано решение поставленных в работе задач. Глава разделена на разделы, в которых отображены свойства и основные характеристики полученных сложных олигоэфиров разного химического строения. Диссертантом прослежена связь между химическим строением олигоэфира и возможностью реализации в нем термотропного жидкокристаллического состояния. Для синтезированных олигоэфиров, синтезированных из выбранных исходных мономерных систем типа (бис-фенол-дикарбоновая кислота-4-гидроксibenзойная кислота) подтверждена возможность перехода в термотропное состояние.

Важным результатом является то, что автором показано преимущество процесса получения полиэфиров из фенилового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты (ГБК), а не из самой ГБК. Вторым наиболее важным результатом можно считать то, что из предложенного в начале работы 10 составов исходной мономерной смеси по данным экспериментов отобраны 7, из которых получены олигоэфиры и для которых зафиксирован переход термотропное ЖК состояние. Эти системы в дальнейшем будут дорабатываться до получения более высокомолекулярных полиэфиров. Результаты, полученные в работе, опубликованы в двух статьях в журналах, входящих в список журналов, индексируемых в системе Scopus и в список ВАК и представлены в виде докладов на 15 конференциях.

По диссертационной работе Гришина С. В, можно сделать следующие **замечания:**

1. Синтезированный в работе основной промежуточный продукт фениловый эфир гидроксibenзойной кислоты и основной исходный

мономер –гидроксibenзойная кислота (ГКБ) не охарактеризованы методом ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии.

2. В ИК-спектрах полученных олигоэфиров А1, А2 интенсивность полос, отнесенных к поглощению концевых карбоксильной и карбоксиофенильной групп в области 1670, 1685 cm^{-1} , находится на уровне шумов (рис.3.2), что соответствует довольно высокой конверсии поликонденсации, и, следовательно, довольно большой степени полимеризации. В то же время значение степени полимеризации, олигоэфира А2, найденное из кинетического эксперимента, очень мало и составляет $n=2,5$ для (рис. 3.5, стр. 67). Для продуктов с $n=2,5$ полосы концевых групп должны были быть хорошо видны в ИК- спектре, а этого не наблюдается. Кроме того, достаточно высокие значения прочности при разрыве (стр. 79), по нашему мнению, вряд ли могли быть достижимы для олигомера со столь малым значением степени полимеризации.
3. Использование способа оценки термической стойкости по энергии активации деструкции, которая рассчитывается по методу Горовица-Метгера, в данном случае не вполне удачна, так как метод использует приближение потери массы по уравнению первого порядка. Для полученных олигоэфиров все кривые ТГА явно имеют не один, а 2 участка, и температура максимальной скорости потери массы относится ко второму участку. Для оценки термостойкости, с нашей точки зрения, было более правильно использовать температуру 5% - потерь, как, в основном, и принято в литературе.
4. Вывод 2 по работе: «...найдена «оптимальная комбинация мезогенных и спейсерных групп...». Такой обобщающий вывод вряд ли можно считать полностью корректным, так как соотношение модифицирующего мономера ГБА к основной паре мономеров не варьировалось и во всех опытах было равно 1:1. При изменении этого соотношения характеристики олигоэфиров могут существенно

меняться, и технологическое окно переработки будет изменять температурный интервал.

5. В работе имеются терминологические неточности. Так, например: а) сложноэфирные фрагменты на основе 1,5- дигидрокси-нафталина и изофталевой цепи не корректно называть гибкими фрагментами и или спейсерами, так как они лишь искривляют цепь и уменьшают плотность упаковки цепей; б) уравнение 3.12 (стр. 66 дисс.) неверно названо уравнением скорости реакции. Скорость реакции измеряется в моль/л* с, а приведенная зависимость описывает изменение степени полимеризации во времени; в) для системы полимер-растворитель, в которой есть не растворившаяся частица полимера и лиотропный раствор вокруг нее, термин «полиморфизм» употреблен некорректно, так как это двухкомпонентная, а не однокомпонентная система.
6. Есть серьезные претензии к представлению результатов. При сравнении свойств синтезированного полиэфира А2 со свойствами поликетонов (стр. 79 диссертации) автором сделан вывод о том, «...олигоэфир А2 проявляет высокие прочностные показатели такие как как модуль упругости при изгибе и прочность при растяжении, не уступающие полиэфиркетонам и полиэфирэфиркетонам...». При этом в диссертации не приведена методика приготовления образцов для испытаний физико-механических свойств и методика проведения самих испытаний. К тому же в таблице 3.8, в которой приводится сравнение физико-механических свойств синтезированных образцов, приведены неправильные данные для ПЭЭК, при этом нет ссылки на источник. На самом деле удлинение для не наполненного ПЭЭК при разрыве составляет 20-25%, модуль упругости при растяжении 3.9 ГПа. [В.М. Гуреньков и др., Сравнительный анализ свойств полиэфиркетона отечественного и зарубежного производства/ Авиационные материалы и технологии, 2019. -56.-С.-41-47]. doi: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-41-47.

7. На экспериментальной кривой зависимости степени полимеризации от времени синтеза для полиэфиров А1 и А2 отсутствуют экспериментальные точки и пределы ошибки опыта.
8. Все приведенные в диссертации ЯМР-спектры олигомеров Б1 и Б2 (стр.83 и 85), С1 (стр. 96) Д1 (стр. 106) содержат посторонние сигналы в высоких полях, что указывает на наличие не идентифицированных примесей в образце. Описание ЯМР ¹H спектра Б1 на стр. 84 диссертации не соответствует рисунку 3.24 на стр.83.
9. В автореферате следовало бы привести данные, относящиеся к синтезу и подтверждению структуры синтезированных полиэфиров: выход продуктов, конверсия, молекулярная масса, физико-механические свойства, ЯМР спектры, характеризующие структуру.

Перечисленные выше замечания, в определенном смысле, носят дискуссионный характер, либо относятся к оформлению работы, и являются рекомендациями для будущей работы.

Заключение по диссертационной работе

Таким образом, диссертационная работа Гришина Сергея Вячеславовича «Термостойкие ароматические олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты» выполнена автором самостоятельно и представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную на достаточно высоком научном уровне. В ней изложены новые научные результаты, она имеет внутреннее единство и свидетельствует о личном вкладе автора в науку. Полученные результаты обеспечивают решение важных теоретических и прикладных задач, что полезно для разработки в ближайшем будущем усовершенствованной технологии процесса получения жидкокристаллических полиэфиров. Полученные результаты могут быть использованы в НИИ и на предприятиях химической промышленности.

Отмеченные в отзыве недостатки не умаляют научной и практической ценности представленной работы.

По актуальности, объему и уровню проведенных исследований, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно п. 9 раздела II действующего «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор, Гришин Сергей Вячеславович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Отзыв в формате он-лайн обсужден и одобрен на расширенном коллоквиуме лаборатории термостойких термопластов ИСПМ РАН. Присутствовало 3 доктора и 6 кандидатов наук (протокол № 1 от 16 февраля 2023 г.).

Кузнецов Александр Алексеевич

Доктор химических наук, профессор 02.00.06

Главный научный сотрудник,
заведующий лабораторией №3

(термостойких термопластов) ИСПМ РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Адрес: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70,

Тел. раб. +7(493)332-5823

Тел.: +7(925)4089096

E-mail: kuznetsov@ispm.ru

26.02.2024

Кузнецов Александр А.
Заведующий
лабораторией №3 ИСПМ РАН
ИХИ
26.02.2024

Вход. № 05-7876
« 27 » 02 2024 г.
подпись