

## ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Гришина Сергея Вячеславовича

«Термостойкие ароматические олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

**Актуальность темы.** Дальнейшая миниатюризация радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) и выход её на более высокий технический уровень требует и наличия соответствующей электронной компонентной базы (ЭКБ), в том числе миниатюрных, субминиатюрных и микроминиатюрных изоляторов электрических соединителей с шагом контактов 1,0; 0,63; 0,5 мм и менее и плотностью контактов 100, 200 и 400 контактов на 1 см<sup>2</sup>, соответственно. Все это определяет необходимость разработки термостойких термотропных полимерных материалов, обладающих высокой текучестью расплава, которая обусловлена особенностями химической структуры.

Поэтому актуальность диссертационной работы Гришина Сергея Вячеславовича, посвященная разработке и созданию отечественной технологической базы синтеза термопластичных термотропных (жидкокристаллических) (со)полимеров, а именно синтезу ряда термотропных жидкокристаллических ароматических полиэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, очевидна. Актуальность темы диссертационной работы также подтверждается соответствием основных разделов исследования – стратегии развития химического и нефтехимического комплекса до 2030 года, подготовленной с учетом национальных целей и стратегических задач, определенных указом Президента Российской Федерации от 21 июля 2020г. №474 «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года».

**Анализ содержания, оформления работы и ее завершенность.**

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной (методической) части, обсуждения результатов (пять

подразделов), заключения, списка используемой литературы и приложения, изложена на 135 страницах машинописного текста, включает 111 рисунков, 31 уравнение и 23 таблицы. Список цитируемых литературных источников содержит 168 наименований.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

**Во введении** обоснована актуальность темы научной работы, сформулирована цель, задачи диссертационного исследования, его методология, научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, результаты их апробации и публикации.

**Первая глава** посвящена анализу научно-технической литературы в области, относящейся к теме диссертации, обзору и анализу современного состояния исследований по созданию термостойких полимеров, и в частности, жидкокристаллических, комплекса свойств и использования этих полимеров. Отмечено, что применение пара-гидроксibenзойной кислоты в сочетании с ароматическими дикарбоновыми кислотами, нафталами, двухатомными фенолами представляет наибольший интерес в современной промышленности для производства термотропных жидкокристаллических полиэфиров.

Проведенный литературный обзор позволил расставить приоритетные точки в задачах диссертационной работы и сформулировать основные актуальные направления исследований для получения термостойких жидкокристаллических полиэфиров.

**Во второй главе** («Экспериментальная часть») представлены основные характеристики используемых объектов и методов исследования (ИК- и ЯМР-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, поляризационной оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа и физико-механических методов исследования), описаны применяемые в работе методики экспериментов и оборудование.

Выбор методов исследования позволяет в полной мере решить поставленные задачи.

**В третьей главе («Обсуждение»)** представлены результаты экспериментов, обсуждение результатов, решения поставленных задач. Глава разделена на разделы, где отображены свойства и основные выводы по полученным олигоэфирам.

**Раздел 3.1** посвящен олигоэфирам на основе 4-гидроксibenзойной кислоты и фенилового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты. По совокупности физико-механических свойств был сделан вывод, что гомоолигоэфиры могут найти применение в качестве суперконструкционного термостойкого материала.

**Раздел 3.2** посвящен синтезу и изучению олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты в сочетании с терефталевой кислотой и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропаном, изофталевой кислотой и гидрохиноном. Данная группа олигоэфиров характеризуется автором, как обладающая оптимальным сочетанием термостабильности и удобства переработки. Оба олигоэфира проявили наличие мезофазы, что позволяет перерабатывать данные олигомеры ниже температуры изотропизации и ориентировать их в процессе переработки.

**Раздел 3.3** содержит результаты исследований синтеза олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, 1,5-дидроксинафталина, изофталевой и терефталевой кислот. Образцы олигоэфиров данной группы отличались широким температурным диапазоном существования жидкокристаллической фазы.

**Раздел 3.4** - олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, 2,2'-дифеновой кислоты гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана обладают высокой гибкостью макромолекулы, что негативно сказалось на образовании жидкокристаллической фазы. Оптимальным сочетанием оказалось использование гидрохинона в качестве мезогена.

образовании жидкокристаллической фазы. Оптимальным сочетанием оказалось использование гидрохинона в качестве мезогена.

**Раздел 3.5** посвящен реакции 4,4'-оксибисбензойной кислоты, гидрохинона и 2,2-бис(4-олигоэфиром на основе 4-гидроксибензойной гидроксифенил)пропана. Показано, что 4,4'-оксибисбензойная кислота является мезогеном, а ее использование в сочетании 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропаном способствует снижению межмолекулярного взаимодействия и определяет наличие жидкокристаллического состояния.

**В заключении** обобщены основные результаты исследований и представлены выводы по работе, они имеют как научную, так и практическую значимость. Приведенные результаты и выводы диссертации свидетельствуют о достижении поставленной цели и решении сформулированных задач исследования.

#### **Степень обоснованности результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, в достаточной степени обоснованы, так как при решении поставленных задач использовался комплекс методов исследования, включающий в себя анализ и обобщение литературных данных, синтез полимерных композиций и изучение их свойств с помощью современных физико-химических методов анализа.

Результаты диссертационного исследования обсуждались на конференциях разного уровня, по итогам обсуждения опубликовано 15 тезисов докладов в сборниках научных трудов. На основе теоретических результатов, представленных в диссертации, опубликовано 2 статьи, рекомендованных ВАК, и 2 статьи в изданиях, индексируемых в SCOPUS. Публикации в полной мере передают содержание диссертации.

#### **Научная новизна и практическая значимость исследований.**

Установлены кинетические параметры реакции поликонденсации фенолового эфира 4-гидроксибензойной кислоты, вычислены константы скорости и энергии активации. Показано, что использование фенолового эфира 4-

молекулярной массы, большим выходом и более высокими показателями термической стабильности по сравнению с олигоэфиром, полученными поликонденсацией 4-гидроксibenзойной кислоты.

Синтезированы 4 ряда термостойких олигоэфиров на основе фенилового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты, не уступающие в термостойкости промышленным аналогам. Установлена взаимосвязь между составом, строением и свойствами. Показано, что возможность образования жидкокристаллического состояния синтезированных олигоэфиров определяется оптимальной комбинацией мономерных звеньев с жесткой и гибкой структурой.

Каждый экспериментальный раздел диссертационной работы представляет собой логически завершенный этап исследования.

На основании данной диссертационной работы на предприятии АО «МИПП НПО Пластик» изготовлены экспериментальные пленки толщиной  $30 \pm 1,5$  микрон методом плоскощелевой экструзии. Полученные пленки проявляют анизотропные диэлектрические свойства, обусловленные наличием жидкокристаллического состояния во время переработки.

#### **Соответствие содержания автореферата основным положениям и выводам диссертации, качество оформления автореферата**

Материал, представленный в автореферате, и опубликованные диссертантом научные публикации в полном объеме отражают основные положения диссертационной работы, соответствуют ее содержанию и задачам исследования, раскрывают положения научной новизны и практической значимости. Автореферат изложен в объеме, достаточном для понимания существа проведенных исследований, и оформлен в соответствии с предъявляемыми требованиями.

По диссертационной работе имеются **замечания**, в частности:

1. Автором представлены исследования по синтезу жидкокристаллических ароматических олигоэфиров с использованием различных мономеров, получены 4 ряда термостойких олигоэфиров, но, к сожалению, жидкокристаллические ароматические полиэфиры не получены. Синтез остановлен на уровне олигомеров.

2. Приложение к диссертации: «Акт о внедрении жидкокристаллического материала на основе полиэфиров». Вывод №9: «... внедрены в производство жидкокристаллические олигоэфиры 4-гидроксibenзойной кислоты». Какой материал внедрен на предприятии АО «МИПП НПО Пластик»? Не приведены свойства полученных пленок.

3. В тексте диссертации имеются неточности, связанные с переводом иностранных статей, грамматические ошибки и опечатки.

Перечисленные выше замечания не являются принципиальными и в определенной части носят рекомендательный характер.

### **Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней»**

Диссертация Гришина Сергея Вячеславовича «Термостойкие ароматические олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты», является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены результаты исследований, обеспечивающих решение важной научно-технической задачи полимерного материаловедения - на основании проведенного автором исследования разработан способ получения ряда жидкокристаллических олигоэфиров.

Диссертационная работа обладает научной новизной и практической ценностью. По актуальности темы, объему и содержанию исследования данная работа соответствует критериям, которым должна отвечать диссертация на соискание ученой степени кандидата наук, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842

(в действующей редакции), 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.

Официальный оппонент,

Доктор технических наук,

(специальность 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов)

Первый заместитель генерального директора Акционерного общества

«Институт пластмасс имени Г.С. Петрова»

  
Андреева Татьяна Ивановна

« 26 » 02 2024 г.


111024, г. Москва, Перовский проезд, 35

Е-mail: tiandreeva@instplast,

Тел. +7(495) 600-06-00

Подпись Т.И. Андреевой заверяю:

Начальник отдела кадров

 Е.Б. Шлык

« 26 » 02 2024 г.

Вход. № 05-7875  
« 27 » 02 2024 г.  
подпись

