

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук

доктор химических наук

Бадамшина Э.Р.



« 22 » февраля 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Шахмурзовой Камилы Тимуровны «Синтез и свойства полиэфиркетона и сополимеров на его основе для применения в аддитивных технологиях», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Синтез высокотемпературных термопластов с заданным комплексом эксплуатационных свойств является одним из приоритетных направлений науки и техники. Ароматические полиэфирсы широко востребованы в высокотехнологичных отраслях промышленности и являются перспективными материалами для аддитивных технологий. Однако эффективность их применения в 3D-печати определяется наличием знаний о влиянии условий синтеза, строения мономеров, молекулярно-массового распределения, термических свойств на характеристики 3D-изделий, которые к настоящему моменту еще недостаточно сформированы и не освещены в литературных источниках.

Актуальность диссертационной работы обусловлена тем, что совершенствование методики синтеза полиэфиркетона и сополимеров на его основе с заданными свойствами обеспечивает их применение не только в традиционных методах переработки, но и в аддитивных технологиях. Рост потребности полимерных материалов для 3D-печати обусловлен расширением сфер применения аддитивных технологий в самых разнообразных отраслях промышленности.

Научная новизна и практическая значимость работы определяются тем, что на основе подробного анализа литературных данных и результатах

собственных исследований определены основные закономерности синтеза со- и полиэфиркетонов со строго заданными значениями молекулярных масс и молекулярно-массового распределения, размером и формой частиц полимерного порошка, требуемым интервалом между температурой плавления и кристаллизацией для применения в 3D-печати, синтезированы новые мономеры на основе терефталоилхлорида и 4-хлордифенилсульфона и сополимеры на их основе.

С учетом всего вышеуказанного диссертационная работа Шахмурзовой К.Т., посвященная получению (со)полиэфиркетонов с улучшенным комплексом свойств, необходимых для применения в различных методах 3D-печати, разработке новых мономеров и направленном синтезе (со)полиэфиркетонов на их основе для создания технологичных полимерных материалов для аддитивных технологий, является актуальной.

Диссертационная работа имеет традиционное построение и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 129 страницах, содержит 16 таблиц и 39 рисунков, библиография насчитывает 243 наименования, текст работы написан грамотным научным языком.

Во введении соискателем обосновывается актуальность выбранного направления исследований, формулируется основная цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

Логично систематизированный и ясно изложенный обзор литературы производит хорошее впечатление. В нем описаны основные методы синтеза полиэфиркетонов и сополимеров различной структуры, показаны их достоинства и недостатки, обобщены данные, касающиеся 3D-печати полимеров методом послойного нанесения расплавленной нити (FDM) и селективного лазерного спекания (SLS), выявлены основные проблемы, связанные с использованием ароматических полиэфиркетонов в качестве материала для 3D-печати. Проведенный полный анализ литературных данных, обобщенных автором в заключении к обзору литературы, еще раз позволяет сделать вывод об актуальности обсуждаемой работы.

Вторая глава посвящена характеристикам объектов исследования, приведены

методики синтеза полиэфиркетона и его сополимеров с фрагментами 4,4'-дигидроксидифенила. Обращает на себя внимание обширный спектр применяемых современных методов исследования физико-химических характеристик синтезированных полимеров. Рассмотрение этого раздела диссертационной работы позволяет сделать однозначный вывод о достоверности полученных результатов.

Третья глава состоит из трех разделов, где диссертантом подробно и логично описаны и обсуждены основные результаты проведенных исследований по теме работы. В соответствии с поставленной целью автором диссертационной работы определены основные закономерности синтеза со- и полиэфиркетонов, позволяющие получать полимеры с прогнозируемыми эксплуатационными и технологическими характеристиками для применения в технологии 3D-печати. Показана возможность качественной печати изделий из синтезированного полиэфиркетона и его сополимеров, что, несомненно, ценно с практической точки зрения.

В первом разделе диссертант обосновывает необходимость исследования взаимосвязи закономерностей синтеза полиэфиркетонов с их молекулярно-массовыми характеристиками, термическими и физико-механическими свойствами и возможность применения в аддитивных технологиях. В качестве доказательства происходящих процессов структурирования в процессе высокотемпературной переработки полиэфиркетона представлены результаты изучения термической деструкции при помощи газового хроматографа. Методом хроматографии были изучены термическая и термоокислительная деструкция и выявлены процессы структурирования в синтезированных материалах, происходящие в условиях 3D-печати. В результате исследований автором определены оптимальные соотношения компонентов, предотвращающие процессы структурирования и обеспечивающие получение полиэфиркетонов с высокой воспроизводимостью и заданными эксплуатационными и технологическими свойствами. Проведенные исследования применимости синтезированного полиэфиркетона в 3D-печати, показали возможность его эффективного применения в аддитивных технологиях с получением 3D-изделий, не уступающих литьевым, что своего рода является уникальным достижением, исходя из анализа имеющихся литературных данных о недостижимости при 3D-печати свойств литьевых изделий.

Во втором разделе обсуждения результатов представлены данные по синтезу и свойствам неописанных в литературе сополимеров полиэфиркетонов с фрагментами 4,4'-дигидроксидифенила и изучена возможность их применения в 3D-печати. Диссертантом разработана методика синтеза сополиэфиркетонов с учетом закономерностей, выявленных при изучении синтеза полиэфиркетона, а также показана возможность качественной 3D-печати полученного сополимера методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити. Подробно обсуждены данные ИК-спектроскопии, подтверждающие структуру объектов исследования. Методом газовой хроматографии была изучена термическая стабильность сополимеров и получены интересные результаты, касающиеся механизма деструкции сополимеров в зависимости от структуры.

В третьем разделе диссертационной работы представлен синтез мономера новой структуры на основе терефталойлхлорида и 4-хлордифенилсульфона методом электрофильного замещения. Методом ИК- спектроскопии подтверждена структура полученного мономера. Показана возможность синтеза сополиэфиркетонов на основе синтезированного мономера и исследовано влияние состава сополимеров на физико-механические и реологические свойства.

Содержательная часть диссертации завершается заключительным разделом – основными результатами и выводами.

Следует отметить, что исследования выполнены на высоком экспериментальном уровне, с применением современных приборов и оборудования. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Положения, выносимые на защиту, хорошо обоснованы и имеют научную новизну. Основанные на большом объеме экспериментальных данных выводы соответствуют содержанию работы.

Новизну полученных результатов подтверждают 3 статьи, опубликованные по теме диссертации в журналах рекомендованных ВАК и 4 статьи, представленные на международных конференциях.

Автореферат, как по структуре, так и по содержанию полностью соответствует диссертационной работе и полученным результатам.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Во второй главе, описывая методики синтеза нового мономера, со- и

полиэфиркетона (с. 51-54), диссертант не уделяет необходимого внимания выходу целевых продуктов поликонденсации.

2. В разделе 2.1 главы 2 отсутствуют ссылки на литературный источник, подтверждающий характеристики используемых в работе исходных веществ и растворителей.

3. В подразделе 3.1.2 главы 3 описывается исследование влияния молекулярной массы на термические и физико-механические свойства полиэфиркетонов, однако, значения молекулярной массы не приводятся.

4. В подразделе 3.3 главы 3 подробно описана структура нового мономера методом ИК-спектроскопии, однако, для полного суждения о составе полученного мономера необходимо было провести элементный и рентгеноструктурный анализ.

5. К сожалению, в работе не приведены данные по таким важным характеристикам полученных полиэфиркетона и его сополимеров, как диэлектрические свойства и их растворимость в зависимости от снижения кристалличности сополимеров.

6. На рисунке 34 (с. 90) на ИК спектрах синтезированных сополимеров с различным содержанием 4,4'-дигидроксифенила трудно идентифицировать изменение интенсивности пиков.

7. К сожалению, в тексте диссертации и автореферата встречаются опечатки и грамматические ошибки.

Указанные выше замечания ни в коей мере не снижают высокой оценки проведенных исследований и не уменьшают принципиальной значимости полученных результатов.

Материалы диссертации представляют существенный интерес для исследователей, работающих в области химии и физико-химии высокотемпературных термопластичных полимеров. Результаты исследования имеют важное научное и практическое значение и могут представлять интерес для таких организаций как РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИВС РАН, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ, ОАО "Институт пластмасс имени Г.С. Петрова" др.

По своей актуальности, представленному объему экспериментального материала, теоретическому уровню, научной и практической значимости

диссертационная работа Шахмурзовой Камилы Тимуровны «Синтез и свойства полиэфиркетона и сополимеров на его основе для применения в аддитивных технологиях», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. Достоверность и надежность полученных результатов базируется на использовании комбинаций различных физико-химических методов, дающих достаточно объективную информацию о характере исследованных явлений и не вызывают сомнений.

Содержание диссертации соответствует п. 9 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., и паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения по пунктам: 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. 8 «Усовершенствование существующих и разработка новых методов изучения строения, физико-химических свойств полимеров в конденсированном состоянии и других свойств, связанных с условиями их эксплуатации»; 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». По характеру постановки цели и задач, использованным подходам к экспериментальным исследованиям и анализу результатов работа отвечает отрасли наук «химические», а её автор, Шахмурзова Камила Тимуровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа, автореферат и отзыв, составленный доктором химических наук, заведующей лабораторией Джардималиевой Гульжиан Исаковной, рассмотрены и одобрены на заседании Полимерного семинара Отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного

бюджетного учреждения науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (протокол № 119 от 22.02.2019).

Заведующая лабораторией
металлополимеров Федеральное
государственного бюджетного
учреждения науки Института проблем
химической физики РАН, доктор
химических наук по специальности
высокомолекулярные соединения шифр Джардималиева Гульжиан Искаковна
02.00.06;
E-mail: dzhardim@icp.ac.ru
Тел. 8(496)5227763



22.02.2019 г.

Почтовый адрес:

142432, Московская область, Ногинский р-н, г. Черноголовка, Проспект Академика Семенова, 1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук

Телефон/факс: +7(495)9935707, +7(49652)21930

e-mail: director@icp.ac.ru

Сайт организации: <http://www.icp.ac.ru/ru/>