«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по научной работе и инновациям
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
д.т.н., Гильмутдинов И.М.
_____
«23» октября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Ялхороевой Мадины Абуязитовны на тему: «Синтез и свойства полиэфирсульфидсульфонов на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена и 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Одним из приоритетных направлений науки и техники является направленный синтез конструкционных термостабильных термопластов с комплексом заданных физико-химических, механических и реологических свойств. На создание новых полимеров были направлены большие усилия исследователей и разработано множество способов совершенствования их синтеза. Развитие новых технологий требует дальнейшего усовершенствования как технических свойств, так и реализации технологии получения такого типа полимеров в связи с чем эта проблема до настоящего времени остается **актуальной**.

Благодаря высокой термостойкости, стабильности размеров и стойкости к гидролизу хорошо известны и используются в промышленном масштабе плиэфирсульфоны. При производстве полиэфирсульфонов в качестве мономера в основном используются 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан (бисфенол А) или 4,4′ -диоксидифенилсульфон (бисфенол S).

Работа Ялхороевой М.А. посвящена разработке новых способов синтеза сополиэфирсульфонов с использованием реакций нуклеофильного замещения и синтез новых сополиэфирсульфонов различного строения с улучшенными термическими, физико-механическими свойствами, хорошо растворимые в органических растворителях.

Выбор в качестве объекта исследования полиэфирсульфонов, несомненно, перспективен, поскольку они представляют значительный интерес для высокотехнологичных отраслей промышленности: авиакосмической, автомобилестроения, оборонной техники, электроники, электротехники и др.

Для решения данной проблемы автор предлагает использование новых бисфенолов, таких, как 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен (С-2) и 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен (ТБС-2). Наличие в данных бисфенолах атомов галогена и дихлорэтиленовых связей, предполагает, что полимеры на их основе будут обладать повышенными значениями огне-, тепло-, термостойкости и высокими физико-механическими показателями.

Структура диссертации построена по традиционной схеме. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна,

теоретическая и практическая значимости. В первой главе обобщены основные способы получения, свойства и применения полисульфонов, полифениленсульфида, полифениленсульфидсульфонов и их модификаций.

Во второй главе приведены основные методики синтеза и исследования мономеров, олигомеров и полимеров на их основе. Обращает на себя внимание обширный спектр применяемых современных методов исследования физико-химических характеристик синтезированных олигомеров и полимеров. Важным достижением Ялхороевой М.А. является доказательство строения образующихся полимеров, обоснованное использованием таких современных методов исследования полимеров, как ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, вискозиметрия, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, методы механического анализа. Рассмотрение этого раздела диссертационной работы позволяет сделать подтвердить **достоверность полученных результатов**.

В третьей главе изложены основные закономерности синтеза статистических и блочных полиэфирсульфидсульфонов; приведены результаты исследований физико-химических, механических, термических, реологических свойств полученных олигомеров и сополимеров. Третья глава состоит из трех частей. В первой части описаны способы получения статистических полиэфирсульфидсульфонов; во второй части рассмотрены способы получения олигосульфонов, различающихся степенью поликонденсации и природой концевых функциональных групп. Приводится подробный анализ полученных олигомеров и возможности их использования для получения блок-сополиэфирсульфидсульфонов различного строения. Для получения полиэфирсульфидсульфонов различного строения в работе использованы бисфенолы 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен(бисфенол С-2) и 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен (бисфенол ТБС-2). Наличие в структуре С-2 и ТБС-2 атомов галогена (хлора и брома) подразумевает возможность получения полимеров с повышенной огнестойкостью. Присутствие двойной связи в дихлорэтиленовой группе позволяет проводить дополиконденсацию олигомеров до полимеров высокой молекулярной массы. Синтез сополиэфирсульфидсульфонов с различным соотношением звеньев $-SO_2-$ и -S- проводили высокотемпературной поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения. С целью оптимизации методов получения полиэфирсульфидсульфонов и регулирования некоторых свойств за счет порядка чередования мономеров или длины олигомерных участков на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена и/или 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена получены олигосульфоны различной степени конденсации с использованием двух способов. Было установлено, что с учетом особенностей $SN_{2аром}$ механизма и факторов химического строения исходных мономеров, регулируя соотношения, порядок ввода в реакцию исходных компонентов, степень поликонденсации олигосульфонов, можно получить полиэфирсульфидсульфоны статистического и блочного строения.

В третьей части представлены результаты изучения основных эксплуатационных характеристик синтезированных сополиэфирсульфидсульфонов и блок-сополиэфирсульфидсульфонов. Выбраны оптимальные по свойствам составы, даны сравнительные характеристики с промышленным полисульфонов на основе бисфенола А.

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 148 страниц, включая 25 рисунков, 28 таблиц, библиографию из 240 наименований.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые выполнено систематическое исследование особенностей синтеза сополиэфирсульфидсульфонов статистического и блочного строения на основе бисфенола С-2 и/или бисфенола ТБС-2, сульфида натрия и 4,4′-дихлордифенисульфона с различным соотношением сульфидных и сульфоновых звеньев.

Выявлены и оптимизированы условия проведения реакции методом нуклеофильного замещения. Введением в макромолекулу ПЭС на основе бисфенолов С-2 и ТБС-2 сульфидных мостиков улучшен ряд эксплуатационных характеристик, как тепло-, термо-, огнестойкость, механические и реологические свойства. Определены закономерности изменения физико-механических, теплофизических свойств в зависимости от строения синтезированных ПЭСС.

По теме диссертации опубликовано 8 статьей в рецензируемых журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 2 публикации индексируемые в базе данных Scopus, 6 патентов на изобретение РФ и 8 работ в материалах международных и всероссийских конференций.

Практическая значимость работы состоит в получении новых статистических и блок-сополиэфирсульфидсульфонов, в установлении путей регулирования структуры и свойств ПЭСС, позволяющий получать полимеры статистического и блочного строения.

Отличительной особенностью работы является то, что все разработанные методики синтеза реализуемы в укрупненных масштабах на стандартном оборудовании существующих производств полисульфонов с небольшими изменениями в технологии отдельных стадий.

По работе имеются следующие замечания:

1. По материалам литературного обзора отсутствуют выводы, позволяющие обосновать цели и задачи диссертационной работы. Список цитируемой литературы содержит мало источников за последние годы и проанализированы в большей степени отечественные разработки.
2. В экспериментальной части не указаны производители исходных реагентов, что не позволяет оценить их чистоту и доступность.
3. В разделе 2.2.2 экспериментальной части описан синтез 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена путём бромирования 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена. При этом в описании исходных реагентов не приведена информация об использованном броме, нет также информации об условиях проведения реакции, то есть температуре синтеза и природе среды.
4. Возникают вопросы и к описанию методик синтеза полимеров. Например, в таблице 8 при расчёте материального баланса K_2CO_3 могли брать с точностью до четвертого знака, а в параллельном синтезе с точностью до третьего знака. Встречается также количество реагентов, которое взвешивалось с точностью до пятого знака. В этом случае возникает вопрос о необходимости такой точности.

5. В описании методики и при описании эксперимента по определению приведённой вязкости полиэфирсульфидсульфонов не указана температура эксперимента, нет описания использованного вискозиметра.
6. На рисунках 8-10 приведены ИК-спектры исследуемых полимеров. Однако в экспериментальной части нет описания использованного здесь прибора и режима измерения. ИК-спектры на рисунках 8 и 9 сопровождаются большим количеством обозначенных значений частот для пиков поглощения, но в описании используются только области при 980-960 и 3600-3300 $см^{-1}$. При этом, на рисунке 10 область измерений на ИК-спектре составляет 450-1000 $см^{-1}$.
7. Поскольку предлагаемые в настоящей работе полиэфирсульфидсульфоны рекомендуются в качестве огнестойких материалов, то целесообразнее было бы глубже изучить данную характеристику и по более информативным методикам, с использованием дополнительных методик оценки горючести материалов.

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

Основные результаты диссертации Ялхороевой М.А. прошли апробацию на конференциях различного уровня. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы и позволяет сделать выводы об объеме научных исследований.

Результаты исследования имеют важное научное и практическое значение и могут представлять интерес для таких организаций как Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Казанский национальный исследовательский технологический университете, МИРЭА - Российский технологический университет, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ОАО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения» и в других профильных организациях, связанных с данной областью химии.

В диссертационной работе решена важная **научная и практическая задача:** разработка новых способов синтеза сополиэфирсульфонов с использованием реакций нуклеофильного замещения и синтез новых сополиэфирсульфонов различного строения с улучшенными термическими, физико-механическими свойствами, хорошо растворимые в органических растворителях.

Диссертационное исследование «Синтез и свойства полиэфирсульфидсульфонов на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена и 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена» является завершенным научно-квалификационным исследованием, соответствующим требованиям, установленным п.9 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 №842 (в действующей редакции. 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. 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»), а ее автор, Ялхороева Мадина Абуязитовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа и отзыв на диссертационную работу, выполненную Ялхороевой Мадиной Абуязитовной на тему «Синтез и свойства полиэфирсульфидсульфонов на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена и 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена», были обсуждены на заседании кафедры Технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» 13 октября 2025 г., протокол № 6.

Кандидат химических наук (03.00.16 Экология) доцент,
заведующий кафедры технологии синтетического каучука Федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»

Сафиуллина Татьяна Рустамовна

Доктор химических наук,
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)
профессор кафедры технологии синтетического каучука
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Давлетбаева Ильсия Муллаяновна

Контактная информация: 420015, Республика Татарстан, г. Казань, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), ул. К.Маркса, 68
safiullina.tr@gmail.com, тел. +7 9173970492;
davletbaeva09@mail.ru, тел. +7 9274164230

Сафиуллиной Т.Р.
Давлетбаевой И.М.
Достоверяю.
Начальник отдела
документационного делопроизводства
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
И.А. Храмова
«20» 10 2025 г.