Отзыв

официального оппонента

кандидата технических наук **Ваганова Глеба Вячеславовича**

на диссертационную работу Хакяшевой Элины Валерьевны «Влияние некоторых фосфорсодержащих термостабилизаторов на термическую и термоокислительную деструкцию полиэфирэфиркетона», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

1. Актуальность темы диссертации

Разработка термически устойчивых суперконструкционных полимерных материалов является одной из важнейших задач современной химии высокомолекулярных соединений. Благодаря удачному сочетанию комплекса структурных, технологических свойств полиэфиэфиркетон является широко востребованным в современных отраслях производства суперконструкционных полимеров. Наряду со всеми выдающимися технологическими и эксплуатационными характеристиками полиэфирэфиркетона существует проблема сохранения химической структуры полимера при его переработке. Недостаточно высокая термостойкость оказывает существенное влияние на возможность длительной эксплуатации полимера и изделий на его основе, а также может вызывать ограничения и трудности для его переработки в изделие. В настоящее время отсутствие достаточного объема информации для выбора эффективной защиты полиэфирэфиркетона от воздействия факторов термической и термоокислительной деструкции в широком интервале температур, лишний раз подтверждает актуальность выбранной тематики. Также недостаточно широкий спектр использованных различными авторами экспериментальных методик, а следовательно, изученных свойств и характеристик не позволяет в полной мере интерпретировать процессы деструкции полимера и тем более не способствуют выбору способов борьбы с ней.

Следовательно, исследования влияния выбранных фосфорсодержащих стабилизаторов на термическую и термоокислительную деструкцию полиэфирэфиркетона, являются актуальными и представляют научный и практический интерес.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Хакяшевой Э.В. выполнена в ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Берекова» и полностью соответствует паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, основных выводов, списка использованной литературы. Она изложена на 121 странице машинописного текста и содержит 49 рисунков и 11 таблиц.

По теме диссертации опубликованы 8 печатных работ, из них в ведущих рецензируемых изданиях, определенных ВАК РФ – 2, в изданиях, индексируемых в международных реферативных базах Scopus/Web of Science – 3.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, изложена новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен обзор зарубежной и отечественной литературы, посвященной изучению структуры и основных способов получения ПЭЭК, результатам исследования термостойкости и путей ее повышения. В основной части обзора показано, что усилия исследователей сосредоточены на изучение термической и термоокислительной деструкции, а также на изучении продуктов разложения полимера с использованием широкого спектра методов при воздействии температуры и кислорода. Автор в этой части обзора уделяет особое внимание описанию механизмов деструкции ПЭЭК. Также освещена другая часть работ, связанная с использованием стабилизаторов для улучшения эксплуатационных характеристик в том числе и термостабильность ПЭЭК.

Вторая глава посвящена объектам и методам исследования. Использован полимер, синтезированный в КБГУ и для сравнения ПЭЭК известной зарубежной марки.

Представлены методы исследования, использованные при выполнении диссертационной работы для изучения структуры, термостойкости, набора технологических и эксплуатационных характеристик исследуемых материалов.

В третьей главе, посвященной собственным экспериментальным результатам, материал изложен в пяти разделах.

В первых двух представлены результаты исследования закономерностей термической и термоокислительной деструкции полиэфирэфиркетона и влияния режимов термообработки на его термостабильность.

Традиционный термогравиметрический анализ, давший характеристики термостойкости ПЭЭК, использован в совокупности с газовой хроматографией, с помощью которой изучены закономерности образования основных газообразных продуктов при пиролизе. Интерес представляет тот факт, что уже при 300 °С наблюдается заметное поглощение кислорода, хотя по данным термогравиметрического анализа начало потери массы наблюдается при температуре выше 500 °С.

Анализ кинетических кривых поглощения кислорода, выделения водорода, CO и CO_2 при пиролизе ПЭЭК в области температур 325-475 °С, дал автору возможность представить механизмы термоокислительной деструкции с образованием указанных продуктов – разрушение кетонных групп, а при дальнейшем повышении температуры – окисление фрагментов бензольного кольца. В подтверждение приводятся соответствующие изменения в ИК спектрах ПЭЭК, подвергнутого термообработке на воздухе при 400 °С.

Исследование влияния режимов сушки ПЭЭК на его термическую стабильность, выполненное указанными выше методами, было призвано определить оптимальный режим термообработки синтезированного поли-

мера перед его экструзионной переработкой. Анализ кривых выделения воды, водорода, CO и CO_2 позволил выбрать оптимальную температуру термообработки, составляющую 150 °C.

В последующих трех разделах третьей главы исследованы возможности стабилизации ПЭЭК тремя выбранными фосфорсодержащими стабилизаторами известных торговых марок: Hostanox P-EPQ, Ethaphos 368, Chinox 626. Сравнительный анализ образцов с содержанием 0,5 % каждого из них показал, что температуры различных этапов разложения стабилизированных образцов ПЭЭК по данным ТГА выше. Подробный анализ выхода газообразных продуктов при термической и термоокислительной деструкции привел к выводу, что наилучшие результаты при комплексном сравнении показали образцы с содержанием 0,5 % стабилизаторов Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368, в некоторых случаях – характеристики образцов ПЭЭК, стабилизированного 0,5% Chinox 626.

Естественный интерес представляло исследование возможности использования Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368 в смеси, однако указанные стабилизаторы, взятые в соотношении 1:1, оказались неэффективны для стабилизации ПЭЭК как по поглощению кислорода, так и по выделению газообразных продуктов при термической и термоокислительной деструкции.

При исследовании зависимости термической и термоокислительной стабильности ПЭЭК от содержания фосфорсодержащего стабилизатора автором использованы концентрации 0,5-2,0 % Hostanox «P-EPQ», Ethaphos 368 и Chinox 626. Исследования выявили эффективность Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368 с ее ростом до концентрации в 1,0-1,5 %. По результатам исследований данного раздела на примере стабилизатора Ethaphos 368 предложен возможный механизм предотвращения распространения радикально-цепного механизма разрушения.

В заключительном разделе экспериментальной части работы исследование влияния фосфорсодержащих на термическую стабильность ПЭЭК

выполнено следующим образом. По изменению показателя текучести расплава со временем оценена термостабильность расплава полимера. По изменению вязкости полимера, измеренного с помощью вискозиметра, оценивалась стабильность молекулярно-массовых характеристик полимера. И, наконец, исследовано влияние стабилизаторов на набор деформационно-прочностных характеристик.

Эти аспекты рассмотрены отдельно, и выяснилось, что термостабильность расплава в обычном смысле (время нахождения ПТР в 15 %-м коридоре) удовлетворительна только у образцов с Hostanox «P-EPQ» (1,0 %), однако все величины ПТР (при выдержке 60 минут и температуре переработки) находятся в пределах, вполне устраивающих технологов переработчиков ПЭЭК. *Тепловые характеристики ПЭЭК, стабилизированного* Hostanox «P-EPQ» (температуры стеклования, плавления, степень кристалличности), подтверждают эффективность выбранного стабилизатора.

Автор считает, что так как вязкость полимера, измеренная для образцов с 1 % Hostanox «P-EPQ», осталась стабильной, нет оснований полагать, что наблюдаемые изменения ПТР обусловлены при 380 °С процессами деструкции. В пользу такого предположения приведены деформационно-прочностные характеристики исходного и стабилизированного 1,0 % Hostanox «P-EPQ». Они также стабильны, а по пластичности стабилизированный полимер превосходит исходный как при низких скоростях нагружения, так и при ударе. Приводимые далее ИК-спектры также подтверждают это предположение.

В заключении сформулированы основные выводы по результатам исследований.

Автореферат с достаточной степенью полноты и без искажений отражает содержание диссертационной работы.

Диссертация написана ясным языком и хорошо оформлена. Материал исследований изложен понятно и логично последовательно. В конце каждой главы сформулированы основные выводы по данной главе.

Замечания по работе:

1. Интересно было бы проанализировать изменение реологических свойств ПЭЭК в зависимости от температуры предварительной сушки полимера перед переработкой.
2. В содержании экспериментальной части не везде приведено сравнение в полном объеме всех трех выбранных стабилизаторов. Возможно, не оказавший положительного воздействия на полимер стабилизатор Chinox 626 недостаточно исследован во всех режимах, например, высокотемпературных.
3. За счет чего наблюдается повышение пластичности ПЭЭК при добавлении стабилизатора
4. Немаловажным было бы оценить динамику изменения физико-механических свойств образцов с добавлением стабилизатора и без него после экспозиции в камере расплава во времени.
5. В подписях к рис. 48 диссертационной работы нет обозначения кривых в диссертационной работе.

Приведенные замечания не носят принципиальный характер, не влияют на основные выводы диссертационного исследования и не снижают общий научный уровень диссертации.

В целом диссертация является самостоятельным завершенным исследованием. Сформулированные в работе задачи решены, цель исследования достигнута. Диссертация прошла достаточную апробацию на международных конференциях. Основные результаты исследования широко опубликованы, в том числе в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в системы цитирования Scopus и Web of Science, а также в трудах международных конференций.

Представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения по п. 4. «Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов» и п. 7. «Реология полимеров и композитов».

На основании вышеизложенного можно заключить что диссертационная работа «Влияние некоторых фосфорсодержащих термостабилизаторов на термическую и термоокислительную деструкцию полиэфирэфиркетона» удовлетворяет всем требованиям ВАК, установленные пунктом 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, ред. от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор Хакяшева Элина Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент
старший научный сотрудник Лаборатории механики
полимеров и композиционных материалов федерального
государственного бюджетного учреждения науки
«Институт высокомолекулярных соединений»
Российской академии наук,
кандидат технических наук Ваганов Глеб Вячеславович

05.12.2018 г.

Контактные данные:
ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений» РАН (ИВС РАН) —
199004, Россия, г. Санкт-Петербург, В.О., Большой пр. 31
Тел.: 8 (812) 323-7407, 8 (812) 323-5065
E-mail: glebvaganov@mail.ru

Подпись к.т.н. Ваганова Глеба Вячеславовича заверяю:
Ученый секретарь Ученого совета ИВС РАН
к.х.н Ю.О. Скуркис