

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
(МИНОБРНАУКИ РОССИИ)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ им. Н.С. ЕНИКОЛОВА
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

«УТВЕРЖДАЮ»
директор ИСПМ РАН
д.х.н., чл.-корр. РАН
С.А. Пономаренко



«20» ноября 2019 г.

22.11.2019 № 12114-02.2415/463

на № _____

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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.

Важной тенденцией в области полимерной химии, развивающейся достаточно интенсивно в последние годы, является применение различных стабилизаторов, способных ингибировать деструктивные процессы в полимерной матрице под действием высоких температур, которые приводят к ухудшению эксплуатационных показателей. Фосфорсодержащие стабилизаторы характеризуются совокупностью ценных качеств: высокой термической и гидролитической стабильностью, нелетучестью, хорошей совместимостью с полимерами, способностью связывать активные продукты, инициирующие деструкцию полимеров, что, в целом, обуславливает их высокую эффективность при стабилизации полимеров. При введении стабилизаторов повышается стойкость полимера к внешним воздействиям, расширяются области применения изделий из полимеров и увеличиваются сроки их эксплуатации.

Актуальность диссертационной работы обусловлена тем, что наиболее важным направлением химии и технологии высокомолекулярных соединений является изучение термической и термоокислительной деструкции и механизмов, тормозящих данные процессы. В связи с этим, комплексные исследования, направленные на изучение механизмов стабилизации полимерного расплава и возможностей повышения ее эффективности, являются на сегодняшний день весьма актуальными.

Научная новизна и практическая значимость работы определяются тем, что на основе подробного анализа литературных данных и результатах собственных исследований определены основные механизмы термической и термоокислительной деструкции полиэфирэфиркетонов (ПЭЭК) и предложены варианты высокоэффективной стабилизации ПЭЭК фосфорсодержащими стабилизаторами.

С учетом всего вышеуказанного тему диссертации, представленную к защите Хакяшевой Э.В., следует признать актуальной.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов собственных исследований, экспериментальной части, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 121 странице, содержит 11 таблиц и 49 рисунков, библиография насчитывает 101 наименование, текст работы написан грамотным научным языком.

Во **введении** сформулированы актуальность проблемы, цель работы и задачи, решаемые для достижения цели, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 представляет собой систематизированный и ясно изложенный обзор литературы. В нем подробно описаны промышленные методы синтеза полиэфиркетонов, описаны основные механизмы деструктивных процессов, протекающих в полимерной матрице при действии высоких температур на различных стадиях переработки данного полимера, а также исследованы

основные побочные продукты разложения в зависимости от температуры пиролиза. Также в литературном обзоре отражены наиболее актуальные исследования в области стабилизации полиэфирэфиркетона фосфорсодержащими соединениями.

Глава 2 посвящена характеристикам объектов исследования и оборудования и приборов, на котором производились соответствующие измерения. Материалы этого раздела диссертационной работы позволяют сделать однозначный вывод о достаточной достоверности полученных результатов.

Глава 3 состоит из 5 разделов, где диссертантом подробно и логично изложены, и обсуждены основные результаты собственных исследований. В разделе 3.1 изучены основные закономерности термической и термоокислительной деструкции полиэфирэфиркетонов. Детально описаны газохроматографические исследования, и установлено, что данный метод позволяет более подробно судить о характере процессов, протекающих при термической и термоокислительной деструкции полиэфирэфиркетона. Автором было выявлено (раздел 3.2), что качество сушки полиэфирэфиркетона в значительной степени влияет на структурирование полимера во время переработки, а также на его термостабильность.

В третьем разделе (раздел 3.3) проведен анализ различных фосфорсодержащих стабилизаторов с содержанием 0,5 масс. % и показано, что с их введением в полимерную матрицу наблюдается уменьшение выхода газообразных продуктов деструкции по сравнению с исходным полимером. Были протестированы стабилизаторы как по отдельности, так и их смеси, однако, в данном случае не наблюдалось никакого синергетического эффекта.

С целью выявления оптимальной концентрации стабилизатора в матрице полиэфирэфиркетона были исследованы образцы методом газовой хроматографии (раздел 3.4). Практически для всех стабилизированных образцов наблюдается закономерное снижение выделения оксида и диоксида

углерода с увеличением содержания стабилизатора (до 2% мас.) в полимере. Предложен механизм действия фосфоросодержащих стабилизаторов при действии высоких температур: происходит интенсивное выделение водорода в исходном образце полиэфирэфиркетона, однако введение стабилизаторов способствует связыванию ими активных атомов водорода, препятствуя дальнейшему его участию в процессах деструкции основной полимерной цепи.

В разделе 3.5 приводятся исследования по влиянию стабилизаторов различной структуры на термическую стабильность полиэфирэфиркетонов. В диссертационной работе о термостабильности полученных образцов судили по изменению показателя текучести расплава (ПТР). Автор предполагает, что к снижению ПТР нестабилизированного ПЭЭК приводят процессы разветвления и сшивки во время экспозиции (термообработка при 380 °С) исследуемых образцов, что подтверждается нерастворимостью в концентрированных минеральных кислотах и увеличением температуры стеклования. При этом, при введении стабилизатора Hostanox и экспозиции образцов в камере ИИРТ не наблюдается изменение ПТР, по сравнению с исходным ПЭЭК, а образцы остаются растворимыми в концентрированной серной кислоте. Эффективность используемых фосфоросодержащих стабилизаторов была подтверждена физико-механическими испытаниями полученных образцов. Как оказалось, образцы по своим упруго-прочностным характеристикам не уступают нестабилизированному образцу, а по некоторым показателям превосходят его.

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

Новизну полученных результатов подтверждают опубликованные по теме диссертации работы: 2 статьи в рецензируемых журналах,

рекомендованных ВАК; 3 публикации в изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus; 3 доклада, представленные на международных конференциях.

Аннотация, как по структуре, так и по содержанию полностью соответствует полученным в работе результатам.

По работе имеются следующие замечания:

1. Эффективность работы стабилизаторов наиболее заметна при длительном термостарении при температурах ниже температур переработки. Хотелось бы проследить за изменениями в структурах стабилизированных и не стабилизированных образцов при длительном термостарении (2000-5000 часов) при температурах 200-250 °С.

2. Нет результатов исследований по обнаружению как радикалов стабилизатора, так и радикалов, образующихся при деструкции полимеров, которые могли бы быть обнаружены с помощью ЭПР-спектроскопии или масс-спектрометрии, что могло бы подтвердить предложенные механизмы работы стабилизаторов.

3. Из литературы известно, что при термической деструкции ПЭЭК в заметных количествах образуются жидкие продукты - такие как бензол, толуол, дифенил и т.д. Хорошим дополнением к данной работе могли бы послужить исследования кинетики выделения основных жидких продуктов деструкции для стабилизированных и не стабилизированных образцов.

4. Работа содержит умеренное количество опечаток и стилистических ошибок.

Сделанные замечания 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, ФГУП «ВИАМ», ГНЦ РФ, ОАО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» и др.

По своей актуальности, представленному объему экспериментального материала, теоретическому уровню, научной и практической значимости диссертационная работа Хакяшевой Элины Валерьевны «Влияние некоторых фосфорсодержащих термостабилизаторов на термическую и термоокислительную деструкцию полиэфирэфиркетона», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой *решается задача* ингибирования деструктивных процессов в полимерной матрице под действием высоких температур для придания полимерным материалам стойкости к внешним воздействиям, расширения области применения изделий из полимеров и увеличения сроков их эксплуатации, что имеет значение для развития знаний и методологий в области получения термостабильных полимерных материалов и изучения механизмов действия стабилизаторов. 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 № 335 от 21.04.2016 г., и паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения по пунктам: п. 4. «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов», п. 8. «Усовершенствование существующих и разработка новых методов изучения строения, физико-химических свойств

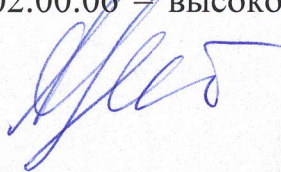
полимеров в конденсированном состоянии и других свойств, связанных с условиями их эксплуатации».

По характеру постановки цели и задач, использованным подходам к экспериментальным исследованиям и анализу результатов работа отвечает отрасли наук «технические», а её автор, Хакяшева Элина Валерьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06 –высокомолекулярные соединения.

Отзыв рассмотрен и одобрен на расширенном семинаре лаборатории №4 ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН 18 ноября 2019 г. Присутствовало 4 доктора и 7 кандидатов наук, работающих в областях химии, изучения структуры полимеров и их термических свойств (протокол № 7-2019).

Главный научный сотрудник,

Заведующий Лабораторией твердофазных химических реакций ИСПМ РАН, доктор химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения (химические науки), проф.



Зеленецкий Александр Николаевич

ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

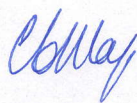
117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70

Тел.: +7 (495) 332-58-27, +7 (495) 335-91-00

E-mail: tarasenkosa@ispm.ru

Подпись Зеленецкого А. Н. заверяю

Учёный секретарь ИСПМ РАН, к.х.н.



Тарасенко С.А.