

«УТВЕРЖДАЮ»

И. о. ректора
Федерального государственного
бюджетного образовательного

учреждения высшего образования
«Ивановский государственный
химико-технологический университет»

физ.-мат.н., профессор

Бутман М.Ф.

«04» марта 2016 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе
Хашхожевой Регины Рашидовны

«Композитные материалы пониженной горючести
на основе полибутилентерефталата и монтмориillonита,
модифицированного интумесцентными соединениями»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений является разработка новых полимерных материалов пониженной горючести.

Перспективным направлением в данной области является использование комбинации антипирлирующих соединений и слоистосиликатных наноструктурных наполнителей, совместное использование которых способно внести значительный вклад в снижение антипиреновой нагрузки на полимеры. Однако основной сложностью, в создании полимер/слоистосиликатных нанокомпозитов является проблема подбора органомодификаторов для слоистых силикатов, обеспечивающих их совмещение с полимерной матрицей.

В связи с этим, исследование влияния интумесцентных антипиренов различного химического строения на свойства получаемых органоглин и нанокомпозитов на их основе весьма существенны для направленного получения слоистосиликатных нанокомпозитов.

Выбор в качестве полимерной матрицы для получения огнестойких нанокомпозитов полибутилентерефталата, несомненно, перспективен.

Благодаря удачному сочетанию физико-химических, механических и диэлектрических свойств и высокой скорости кристаллизации этот инженерный пластик находит широкое применение в автомобилестроении, производстве опτικο-волоконных кабелей, электротехнике и строительстве. Также наблюдается увеличение спроса на огнестойкие марки полибутилентерефталата, не содержащие галогенов и обладающие малой токсичностью и низкой дымообразующей способностью. В настоящее время, ассортимент антипиренов, которые подходят для получения огнестойких марок ПБТ ограничен в связи с их неблагоприятным деструктурирующим воздействием на модифицируемый полимер. Антипиреновые свойства многих полибутилентерефталатов, доступных для электрических/электронных систем, по-прежнему основываются на тех составах, которые содержат галогены.

В этой связи разработка композитных материалов на основе полибутилентерефталата и монтмориллонита, модифицированного интумесцентными антипиренами, является важной научной задачей, решение которой необходимо для развития современных научных представлений, что обуславливает актуальность диссертационной работы Хашхожевой Р.Р.

Диссертационная работа Р.Р. Хашхожевой изложена на 136 страницах машинописного текста, включая введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список литературы из 129 наименований. Диссертация хорошо иллюстрирована (64 рисунка), содержит 29 таблиц.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулирована основная цель работы, научная новизна, практическая ценность, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы, представленном четырьмя разделами, рассмотрено общее описание полибутилентерефталата; проведен критический анализ способов снижения горючести полибутилентерефталата; представлены известные антипирены для полимеров и рассмотрен механизм их действия; основное внимание уделено интумесцентным антипиренам; подробно изучена структура и свойства монтмориллонита; проанализированы результаты исследований в области разработки полимерных композиционных материалов на основе слоистых

алюмосиликатов, особенности поверхностной модификации слоистых силикатов, методы получения слоистосиликатных нанокомпозитов.

Аргументированным выводом по результатам анализа литературных данных является заключение о необходимости исследования и разработки комбинаций нанодиспергируемых наполнителей с классическими огнезащитными составами, что соответствует последним достижениям в этой области.

В экспериментальной части описаны объекты исследования, их структура и свойства; представлены методики органомодификации монтмориллонита, получения полимерных композитов на основе полибутилентерефталата, органоглины и антипирлирующих смесей; описаны методы приготовления образцов полимерных композитов, методы исследования структуры и термических свойств органоглин и композитов, исследования реологических свойств, исследования огнестойкости разработанных материалов.

Глава 3 представляет собой обсуждение полученных результатов. В первом разделе обсуждения результатов представлены данные по исследованию взаимодействия монтмориллонита с различными интумесцентными модификаторами. С использованием методов ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа изучена структура и термические свойства разработанных органоглин. Сравнение ИК-спектров выявило, что полифосфат аммония образует более прочные связи с функциональными поверхностями монтмориллонита по сравнению с меламинам и пентаэритритом, что также нашло подтверждение при исследовании термостойкости разработанных органоглин. Важную практическую значимость имеет обнаруженный автором факт, о том, что термическая деструкция полученных органоглин начинается в температурном интервале, позволяющем использовать их для модификации термостойких полимерных матриц, в том числе полибутилентерефталата методом смешения в расплаве.

Следующий раздел третьей главы посвящен исследованию влияния полифосфата аммония и антипирлирующих составов на его основе на огнестойкость и свойства полибутилентерефталата. В данном разделе обсуждаются результаты изучения влияния полифосфата аммония на горючесть полибутилентерефталата методом ИК-спектроскопии продуктов

разложения композита на основе ПБТ и ПФА, раскрывающие особенности механизма термодеструкции ПБТ. Несмотря на то, что данные о влиянии полифосфата аммония на процесс термодеструкции полибутилентерефталата приводятся в некоторых литературных источниках, предложенная в диссертации схема термодеструкции ясна и содержит весьма существенное отличие, относящееся к степени наполненности полибутилентерефталата полифосфатом аммония. На основании полученных результатов автором разработаны антипирлирующие составы на основе интумесцентного антипирена полифосфата аммония и монтмориллонита. Представлены данные по изучению их влияния на огнестойкость и эксплуатационные свойства полибутилентерефталата. В результате анализа экспериментальных данных автор заключает, что использование органоглины, полученной предварительной модификацией монтмориллонита полифосфатом аммония (ММТ/ПФА), способствовало повышению и огнестойкости, и основных физико-механических характеристик полибутилентерефталата. Важно отметить широкий спектр практически всех современных методов исследования полимерных композитов, которые подтвердили структуру разработанных антипирлирующих составов и композитов.

В третьем и четвертом разделах приведены результаты исследования влияния на огнестойкость и физико-механические свойства ПБТ антипирлирующих составов на основе меламина и пентаэритрита, соответственно. Экспериментально установлено, что полученные на основе интумесцентных антипиренов органоглины приводят к повышению однородности надмолекулярной структуры полибутилентерефталата и повышают скорость кристаллизации, наравне с приданием композитам повышенной стойкости к горению.

Данные разделы отличаются детальным обсуждением и логичностью интерпретации результатов кон-калориметрических, термогравиметрических, теплофизических, реологических, физико-механических, рентгеновских, ИК-спектральных данных.

В пятом разделе автором использованы полученные смеси интумесцентных соединений и их комбинаций с монтмориллонитом, для разработки сложных антипирлирующих систем.

Обобщение экспериментальных данных указывает на общий характер понижения горючести для всех полученных полимерных композитов. Здесь

хочется отметить умелое использование автором для оценки огнестойкости кон-калориметрического анализа. Данный метод в настоящее время является самым достоверным для определения пожаробезопасных характеристик материала.

В результате анализа и обобщения полученных результатов автор делает заключение, что полученные полимерные композиционные материалы на основе ПБТ и разработанных наполнителей обладают синергическим объединением свойств полимерной матрицы, антипиренов и слоистого силиката монтмориллонита.

Завершает главу исследование эффективности полибутилентерефталат-поли-тетраметилен-оксидного блок-сополимера в качестве регулятора ударной вязкости разработанных полимерных композитов.

Установлено оптимальное содержание блок-сополимера в полибутилентерефталат/слоистосиликатном композите для нивелирования снижения ударной вязкости при введении в полимерную матрицу неорганических наполнителей.

На основании проведенных исследований предложен способ получения огнестойкого нанокompозита, защищенный патентом РФ.

Работа Р.Р. Хашхожевой хорошо структурирована, обладает внутренним единством, является обширным по объему и количеству экспериментальных методов анализа экспериментальным исследованием.

Широкий спектр проведенных автором исследований представляет научную значимость для развития представлений об особенностях влияния химического строения интумесцентных соединений и их комбинаций на свойства органоглин и полимерных композитов на их основе. Важную практическую значимость имеет показанная в работе возможность повышения огнестойкости и физико-механических свойств ПБТ при малых степенях наполнения.

Использование разработанных в диссертации методов решения поставленных задач открывает новые пути придания полимерам стойкости к горению при сохранении высокого уровня эксплуатационных характеристик, а результаты работы могут стать основой для получения новых огнестойких материалов конструкционного назначения.

Полученные в ходе работы результаты могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских и производственных

коллективах, занимающихся разработкой и исследованием огнестойких полимеров и полимерных слоистосиликатных нанокомпозитов – Институте нефтехимического синтеза им.А.В. Топчиева РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Волгоградском государственном техническом университете, Институте элементоорганических соединений им.А.Н. Несмеянова РАН, ЗАО «Метаклей», ЗАО «Кабельный завод «Кавказкабель» и др.

Результаты диссертационной работы достоверны и ее выводы являются обоснованными, базируясь на грамотном анализе большого экспериментального материала. Итоги работы соответствуют поставленной цели и задачам.

Работа прошла апробацию и получила положительную оценку на семи российских и международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК, получен 1 патент РФ.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

По работе имеются следующие замечания:

- при изучении структуры разработанных органоглин не приведены данные рентгеноструктурного анализа, который является чрезвычайно информативным при изучении процессов органомодификации слоистых алюмосиликатов;

- к сожалению, данные сканирующей электронной микроскопии не представлены для полимерного композита, содержащего блок сополимер ПБТ-ПТМО. Интересно было бы выявить влияние данного пластификатора на распределение органоглины в композите;

- инфракрасные спектры продуктов разложения приведены только для композита ПБТ-ПФА, что не позволяет в полной мере оценить влияние присутствия монтмориллонита на механизм термодеструкции полибутилентерефталата.

Указанные замечания не затрагивают существа работы, основных выводов и итогов диссертационной работы Р.Р. Хашхожевой. Работа является завершенным исследованием, обладающим научной новизной и практической значимостью.

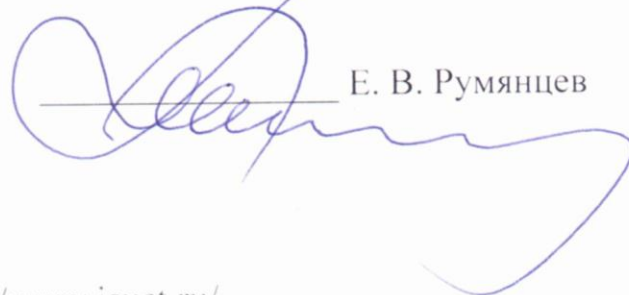
Представленная диссертационная работа соответствует паспорту

специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения в пункте 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» и пункте 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».

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Композитные материалы пониженной горючести на основе полибутилентерефталата и монтмориллонита, модифицированного интумесцентными соединениями» представляет собой научно-квалификационную работу, по уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов удовлетворяет всем требованиям, установленным пунктом 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), а ее автор Хашхожева Регина Рашидовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Работа обсуждена и одобрена на кафедре неорганической химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», протокол № 6 от 03 марта 2016 г.

К.х.н., доцент,
декан факультета Фундаментальной и прикладной химии,
ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный химико-
технологический университет»



Е. В. Румянцев

Адрес организации:
153000, Ивановская область,
г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
кафедра неорганической химии <http://www.isuct.ru/>
Тел.: раб. 8(4932)327256, моб. 89109964246
E-mail: www.isuct.ru, evr@isuct.ru