«УТВЕРЖДАЮ»
Директор
Федерального государственного
учреждения науки «Институт
биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля»
д.х.н., профессор
Курочкин И.Н.
"28" апреля 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля» РАН о диссертационной работе Микитаева Муслима Абдулаховича «Полибутилентерефталат, композитные и нанокомозитные материалы на его основе», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Актуальность темы исследований

Современное инновационное развитие высокотехнологичных отраслей науки и техники тесно связано с использованием материалов на основе полибутилентерефталата (ПБТ), которые нашли широкое применение в оптике, радиоэлектронике, электротехнике, машиностроении и других отраслях науки и техники. Свойства данного полимера определили быстрый рост его выпуска. По прогнозам на ближайшие годы объем спроса на эту продукцию будет расти опережающими общемировые показатели темпами и составит 8-10 % в год. Несмотря на широкое применение полибутилентерефталат в Российской Федерации не производится. Технологии получения полибутилентерефталата и материалов на его основе,

которые имеются в настоящее время в России, не отвечают требованиям современных развивающихся отраслей, что приводит к необходимости импорта этой продукции.

Направленный синтез полибутилентерефталата и новых материалов на его основе, изучение закономерностей "структура – свойства полимера (композита)", разработка эффективной промышленной технологии, основанной на глубоких научных исследованиях, является весьма актуальной задачей, решение которой необходимо не только для развития современных научных представлений, но и для развития отечественной производственной базы.

Актуальность работы становиться особенно значимой в связи с тем, что на территории РФ наблюдается непрерывный рост производства в отраслях, которые являются потребителями полибутилентерефталата, термоэластопластов (ТЭП), композитов и нанокомпозитов на его основе. Это, прежде всего автомобилестроение, производство оптико-волоконных кабелей, электротехника и строительство. В связи с этим происходит постоянное увеличение спроса на полимерные конструкционные материалы, в частности на ПБТ и ТЭПы на его основе, потребность в которых удовлетворяется за счет экспорта.

Диссертационная работа М.А. Микитаева изложена на 253 страницах машинописного текста, включая введение, обзор литературы, семь глав, в которых представлены результаты исследований, выводы, приложения и список литературы из 294 наименований. Диссертация хорошо иллюстрирована (64 рисунка), содержит 43 таблицы.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, определена научная и практическая ценность результатов и их обоснованность, изложены основные положения, выносимые на защиту, сведения о публикациях и личный вклад автора в работу.

В первой главе диссертации, представленном 6 подразделами, соискателем рассмотрен широкий круг вопросов, охватывающих проблематику работы, а именно, критически рассмотрены методы получения полибутилентерефталата; приведены технологические трудности процесса поликонденсации при синтезе данного полимера; подробно рассмотрены структура и свойства полибутилентерефталата; проанализированы результаты исследований в области разработки полимерных композиционных материалов на его основе, особое внимание уделено слоистосиликатным нанокомпозитам.

Аргументированным выводом по результатам анализа литературных данных является заключение о необходимости исследования влияния природы и состава катализаторов, стабилизаторов, добавок, наполнителей на свойства полибутилентерфталата для разработки эффективной технологии получения полибутилентерефталата и композитных материалов на его основе.

Вторая глава посвящена обсуждению результатов, полученных при исследовании закономерностей синтеза ПБТ в расплаве с использованием новых катализаторов и стабилизаторов. С использованием газо-жидкостной хроматографии удалось выявить особенности влияния стабилизаторов различной природы на ход синтеза ПБТ. Определены оптимальные составы стабилизирующих систем, позволяющих получить полимер с высокой молекулярной массой и минимальным количеством концевых групп, что определяет, как утверждает автор, термостойкость полимера.

В третьей главе диссертации описывается процесс твердофазной поликонденсации полибутилентерефталата. Автор, утверждает, что данный метод синтеза позволяет значительно снизить содержание концевых карбоксильных групп в ПБТ, концентрация которых ключевым образом влияет на термические свойства полимера. В результате анализа экспериментальных данных автор показывает, что химическое строение модифицирующей добавки (борный ангидрид, двуокись титана, нитрид бора)

и природа катализатора играют большую роль в проведении реакции твердофазной поликонденсации. Автору удалось определить катализатор (борный ангидрид), который приводит к существенному сокращению скорости реакции. Выявлены оптимальные температуры осуществления твердофазной поликонденсации.

В четвертой главе представлены данные о стабилизации полибутилентерефталата. Изучено влияние природы стабилизатора на термическую и термоокислительную стабильность ПБТ. В результате анализа экспериментальных данных автор заключает, что из исследованных смесей стабилизаторов наибольшую эффективность показали тройные системы, включающие Ирганокс-1010, Иргафос и гипофосфит натрия, что может свидетельствовать о проявлении синергического эффекта.

Здесь следует отметить детальное обсуждение механизма действия каждого стабилизатора, подтвержденного кинетическими исследованиями окисления стабилизированных полибутилентерефталатов. Научную и практическую ценность имеют результаты, приведенные в данной главе результаты кинетических исследований термоокислительной и термической деструкции стабилизированного полибутилентерефталата в области температур синтеза и переработки.

Далее приводятся результаты исследований по разработке стабилизированного полибутилентерефталата пониженной горючести с использованием бромсодержащего антипирена. В связи с широким применением конструкционных полимеров в промышленности, одной из первостепенных задач является повышение их пожаробезопасности. Антипирен вводился в ПБТ как в процессе синтеза, так и смешением в расплаве. Сравнение величины коксового остатка и времени сгорания позволили автору выявить, что наибольший эффект снижения горючести достигается эффект достигается при прямом введении атомов галоида в ароматический фрагмент цепи путем добавления бромсодержащего сомономера при синтезе ПБТ. Это объясняется низкой энергией активации

диссоциации атомов брома от фениленового фрагмента и блокирования свободными радикалами брома в реакции развития цепного процесса окисления полимера. Полученные результаты заслуживают внимания, так как галогенсодержащие антипирены в большинстве случаев оказывают неблагоприятное воздействие на модифицируемый полимер, вызывая его деструкцию.

Кроме галогенсодержащего антипирена использовался также менее токсичный борный ангидрид с частицами разной формы. Экспериментальные исследования показали, что по эффективности высокодисперсные частицы борного ангидрида, которые имели пластинчатую форму, превосходили частицы с не пластинчатой формой. Такой эффект автор объясняет тем, что высокодисперсные частицы борного ангидрида с пластинчатой формой значительно равномернее распределяются в поверхностной зоне полимерной матрицы ПБТ. Показано, что введение в ПБТ борного ангидрида в количестве 1-5 масс. % приводит к значительному повышению кислородного индекса и коксового остатка.

Это результат, который заслуживает особого внимания, так как современные антипирены эффективны только при высоких содержаниях, что, отрицательно влияет на механические характеристики полимера.

Глава пять посвящена перспективным в настоящее время блок-сополимерам полибутилентерефталата, которые сочетают прочностные свойства с повышенной эластичностью. Сополиконденсацией бутандиола, олиготетраметиленоксида с диметилфталатом автором синтезированы полиблочные блоксополимеры с регулируемыми свойствами. Также получены и охарактеризованы полимер-полимерные композиты на основе ПБТ и синтезированных блок-сополимеров. Регулируя содержание эластомерных фрагментов в сополимерах и композитах на основе полибутилентерефталата, автору удалось получить целый ряд новых термопластов, термоэластопластов, эластомеров с комплексом ценных свойств.

В шестой главе излагаются результаты исследований, посвященные разработке слоистосиликатных нанокомпозитов на основе полибутилентерефталата. Исследования в области получения и исследования свойств новых полимерных слоистосиликатных нанокомпозитов являются весьма интересным и интенсивно развивающимся разделом химии и технологии высокомолекулярных соединений. 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, интерес автора к исследованию влияния химического строения органомодификатора монтмориллонита на изменение межслоевого расстояния между пластинами «Нальчикита» не случаен. К практически важным результатам, представленным в данной части работы, следует отнести выбор эффективного модификатора, которым оказался додецилтриметиламмоний хлорид, и оптимального времени модификации монтмориллонита.

Следует отметить, что автор получил нанокомпозиты смешением в расплаве ПБТ и в процессе синтеза полимера. При проведении процесса in situ автор использовал оригинальное научно-техническое решение совмещения функции наполнителя и катализатора поликонденсации путем связывания катализатора с поверхностью пластины монтмориллонита.

Полученные в расплаве и в процессе синтеза нанокомпозиты, как показал рентгеноструктурный анализ, и электронная микроскопия являются эксфолиированными. При этом в процессе синтеза автору удалось получить лучшее распределение наноразмерных слоев монтмориллонита в полимерной матрице, что подтверждено при исследовании термических и деформационно-прочностных свойств нанокомозитов.

Результаты, представленные в 1-6 главах, позволили выявить важные закономерности, послужившие основой для разработки технология

получения ПБТ и материалов на его основе с направленно регулируемыми свойствами.

Седьмая глава посвященна направлениям практического использования результатов исследований. Автором предложена технология получения ПБТ, блоксополимеров и нанокомпозитных материалов на его основе, продемонстрировано превосходство разработанных материалов над зарубежными аналогами. Исключительно важна выявленная автором практическая возможность упростить технологию получения ПБТ и материалов на его основе, что привело к энергосбережению, ресурсосбережению и, следовательно, снижению себестоимости продукции.

Информация об экспериментальных работах по синтезу, методах испытаний структуры и свойств объектов исследования представлена в Приложении к диссертации.

В качестве научной новизны полученных результатов можно отметить:

1. Впервые исследована реакция переэтерификации в присутствии новых каталитических систем (борного ангидрида, борной кислоты, модифицированного монтмориллонита) при синтезе полибутилентерефталата и блоксополимеров на его основе. Показано, что по своей эффективности данные каталитические системы не уступают тетрабутоксититану и проявляют повышенную активность не только на стадиях поликонденсации в расплаве, но и на стадии твердофазной поликонденсации.
2. Установлено, что использование при синтезе полибутилентерефталата стабилизирующей системы на основе Ирганокса-1010, тринонилфенилфосфита и гипофосфита натрия позволяет снизить содержание концевых карбоксильных групп, от количества которых, зависит термическая стабильность полимера.
3. Определены основные продукты термической и термоокислительной деструкции полибутилентерефталата, а также изучены основные закономерности их образования в результате распада алифатической части цепи полимера, деструкции по закону случая, а также термогидролитических

процессов.

4. В результате совместной поликонденсации бутандиола, олиготетраметиленоксида с диметилтерефталатом получены новые полиблочные блоксополимеры с регулируемыми физико-механическими свойствами. Введение синтезированных блоксополимеров в полибутилентерефталат на стадии компаундирования приводит к получению композитов с повышенными прочностными характеристиками.

5. Исследованы закономерности синтеза модифицированного монтмориллонита с использованием бентонита Российского месторождения (Герпегеж, КБР) и получения нанокомпозитов в процессе синтеза, а также при переработке полибутилентерефталата. Установлено, что лучшее распределение наноразмерных слоев монтмориллонита с образованием эксфолиированных структур происходит при получении нанокомпозитов в процессе синтеза полибутилентерефталата.

Теоретическая и практическая значимость. В результате проведенных исследований разработана промышленная технология получения полибутилентерефталатных блоксополимеров, композитов и нанокомпозитов на основе полибутилентерефталата. В свою очередь это позволило создать полимерные композитные и нанокомпозитные материалы, обладающие повышенным комплексом механических, термических и эксплуатационных свойств.

Получены органомодифицированные слоистые силикаты на основе бентонита Российского месторождения (Герпегеж, КБР), которые не уступают по своей эффективности известным европейским и американским аналогичным маркам.

На основе полибутилентерефталата и блоксополимеров, полученных по разработанной нами технологии созданы и испытаны материалы для оболочек оптико-волоконных кабелей, а также материалы с пониженной горючестью для авиа- и автомобилестроения.

Работа Микитаева М.А. хорошо структурирована, обладает внутренним единством, является обширным по объему и количеству экспериментальных методов анализа экспериментальным исследованием. Следует отметить удачное структурирование материала и четкую организацию промежуточных и основных выводов, что позволяет достаточно легко ориентироваться в тексте работы при огромном объеме изложенного материала.

Широкий спектр проведенных автором исследований представляет научную значимость для дальнейшего развития материаловедения и практики применения сложных полиэфиров. Важную практическую значимость имеют разработанные высокоэффективные материалы на основе ПБТ, не уступающих (а по ряду показателей - превосходящие) лучшие зарубежные аналоги.

Использование разработанных в диссертации методов решения поставленных задач открывает новые пути синтеза и повышения функциональности и эксплуатационных свойств сложных полиэфиров.

Полученные в ходе работы результаты могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских и производственных коллективах, занимающихся разработкой и исследованием сложных полиэфиров, конструкционных полимеров и полимерных слоистосиликатных нанокомпозитов – ФГУП «ВИАМ», ВНИИКП, Институте нефтехимического синтеза им.А.В. Топчиева РАН, Институте высокомолекулярных соединений РАН, Московском государственном университете тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Волгоградском государственном техническом университете, Институте элементорганических соединений им.А.Н. Несмеянова РАН, ЗАО «Метаклей», ЗАО «Кабельный завод «Кавказкабель», РУП «Могилевское объединение химволокно» и др.

Достоверность результатов исследований.

Результаты диссертационной работы достоверны и ее выводы являются обоснованными, базируясь на грамотном анализе большого

экспериментального материала. Итоги работы соответствуют поставленной цели и задачам. Достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов обеспечена использованием комплекса современных взаимодополняющих методов исследования с соответствующей обработкой экспериментальных данных, проверкой выявленных закономерностей на различных объектах, при реализации разработок в экспериментальных и опытно-промышленных условиях.

Работа прошла апробацию и получила положительную оценку на 14 российских и международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 20 статей в изданиях, входящих в перечень ВАК, получено 8 патент РФ.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Соответствие темы диссертации Паспорту научной специальности.

Отраженные в диссертации научные положения соответствуют области исследований по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, включающей синтез олигомеров, мономеров, полимеров и сополимеров. Полученные научные результаты соответствуют пунктам 2 и 9 Паспорта научной специальности 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения.

Личный вклад автора. Микитаеву М.А. принадлежит ведущая роль в выборе научного направления, постановке задач исследования, разработке, оформлении и обобщении основных научных положений и выводов работы. Все экспериментальные результаты получены в исследованиях, выполненных лично автором или под его непосредственным руководством. Вклад автора является определяющим во всех разделах работы.

Замечания:

1. При описании свойств нанонаполнителя-катализатор (с.159) упоминается его распределение в виде отдельных пластин в объеме мономеров, однако данное утверждение требует подтверждения с использованием метода рентгеноструктурного анализа. Полезно было бы также привести данные по

сравнению влияния традиционного катализатора и разработанного на скорость поликонденсации.

2. В седьмом выводе упоминаются ДСК исследования, однако в диссертации в главе 5, который описывает блоксополимеры приведены только данные термогравиметрического анализа.

3. Некоторые рисунки (например, 6.18) сложно воспринимаются из-за большого количества приведенных кривых. Возможно, удачнее было бы представить в виде таблицы.

4. Несмотря на большой объем исследований, раздел по практической значимости результатов изложен достаточно лаконично.

Заключение

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

В научно-квалификационной диссертационной работе Микитаева М.А. «Полибутилентерефталат, композитные и нанокомозитные материалы на его основе» содержатся новые научные результаты, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области синтеза сложных полиэфиров и нанокомпозитов на их основе, изучения влияния природы и химического строения катализаторов, стабилизаторов, наполнителей на характер реакций поликонденсации, структуру и свойства получаемых материалов, и реализуемые в процессах поликонденсации механизмы. По уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов, достоверности полученных результатов, их научной и практической значимости диссертационная работа в полной мере отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Микитаев Муслим Абдулахович заслуживает присуждения ему ученой

степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа обсуждалась и одобрена на семинаре по высокомолекулярным соединениям ИБХФ РАН (протокол № 3 от 27.04.2016 г.). На заседании присутствовали 26 сотрудников ИБХФ РАН из 31.

Официальный отзыв ведущей организации составлен Коварским Александром Львовичем, д.х.н., профессором, главным научным сотрудником ИБХФ РАН. Адрес места работы: 119334, Москва, ул. Косыгина, д.4., электронный адрес: alkogon383@yandex.ru, тел.: +7 (495) 939-73-66.

Гл. научн. сотр., д.х.н., профессор /Коварский А.Л./