"УТВЕРЖДАЮ"

Ректор ФГБОУ ВО

«Интушский государственный университет»

доктор филологических наук, профессор

Мартазанов А.М.

05 » geca ope 20 16 r.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Бесланеевой Асият Николаевны «Стабилизация полиэтилена высокой плотности циклогексилфосфоновой кислотой и ее солями», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06. высокомолекулярные соединения

Получение новых высокомолекулярных соединений и модификация, и стабилизация уже существующих - две взаимосвязанные и всегда актуальные направления современной полимерной химии. Синтезировать и находить новые мономеры, на основе которых можно получать полимерные материалы, удовлетворяющие всем требованиям потребителя, является очень сложной задачей. Поэтому часто в научных исследованиях приоритет отдают модификации и стабилизации известных и отработанных полимеров.

В качестве стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов используют самые различные соединения как неорганической, так и органической природы. Среди таких добавок особое место занимают фосфорорганические соединения на основе пятивалентного фосфора. Но полный механизм стабилизирующего действия последних на полимеры на сегодняшний день до конца не установлен. В связи с этим диссертационную работу Бесланеевой А.Н. «Стабилизация полиэтилена высокой плотности циклогексилфосфоновой кислотой и ее солями» следует признать актуальной и своевременной. Полученные в работе результаты представляют несомненный интерес как в области

познания механизма стабилизации полимеров фосфорорганическими соединениями, так и в практическом плане, т.к. были разработаны много композиционных полимерных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками и повышенной огнестойкостью.

В первой части работы приведен подробный литературный обзор по выбранной тематике. Проведена классификация литературных источников, посвященных стабилизаторам и модификаторам полимерных материалов на основе органических соединений пятивалентного фосфора, построенная исходя из их химических структур.

Вторая часть диссертационной работы посвящена обсуждению полученных результатов, в которой подробно приводятся результаты исследований, проведенных по выявлению характера влияния циклогексилфосфоновой кислоты и ее солей на основные физико-механические характеристики полиэтилена высокой плотности.

По ходу определения показателя текучести расплава полиэтилена высокой плотности и композиций на его основе автор проводила испытание образцов на термостабильность: в канале вискозиметра при стандартной температуре для полиэтилена (190 °C) образцы выдерживала соответственно в течение 5, 20, 40, 60, 80, 100 и 120 минут, после чего фиксировала значение показателя текучести расплава. При этом установлено, что введение в ПЭВП циклогексилфосфоновой кислоты в концентрации 0,1 % не меняет общую картину изменения индекса расплава, и соответственно молекулярной массы, но повышение молекулярной массы в конце старения составляет 20 %.

Наиболее эффективными концентрациями фосфоновой кислоты в плане повышения молекулярной массы полиэтилена оказались добавки в 0,3, 0,5 и 2,0 массовых процентов, когда среднемассовая молекулярная масса полиэтилена в конце термостарения повышалась соответственно на 52, 34 и 50 %. Остальные концентрации циклогексилфосфоновой кислоты (1,0, 3,0, 4,0 и 5,0 массовых процентов) показали результаты, соизмеримые с данными для контрольного образца.

Модуль упругости для композиций с циклогексилфосфоновой кислотой на четверть выше модули упругости исходного полиэтилена для всех концентраций добавки. В свою очередь, это приводит к увеличению жесткости композиций. Однако предел текучести этих композиций при всех концентрациях циклогексилфосфоновой кислоты выше предела текучести исходного полиэтилена. Разрушающее напряжение и максимальное относительное удлинение композиций с фосфоновой кислотой выше, чем для исходного полимера. Тот факт, что одновременно с увеличением жесткости наблюдается упрочнение ( $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$ ) означает, что вклад пластической деформации в прочность вырос.

Данный факт Бесланеева А.Н. связывает с тем, что фосфорорганические соединения, занимая свободные объемы в макроцепи, своими полярными группами несколько усиливают межмолекулярное взаимодействие. В подтверждение такого утверждения в работе отмечено, что при ван-дер - ваальсовом объеме ( $V_W$ ) полиэтилена в 20,6, доля незанятого объема ( $V_E$ ) составляет 7,6 см³/моль, а доли  $V_W$  ФОС, приходящиеся на их изученные концентрации, составляют всего 0,005-0,088 см³/100 г полимера. Известный т.н. эффект малых добавок, проявляющийся в составах на основе ПЭВП и ФОС диссертант связывает с тем, что при таких дозировках стабилизаторов они оптимальным образом "умещаются" в незанятом объеме полимера, хотя собственные вандер-ваальсовые объемы ФОС гораздо больше (58,1-423,0 см³/ моль), чем у полиэтилена.

В отдельном разделе, посвященном термогравиметрическому анализу стабилизированных образцов полиэтилена, видно, что циклогексилфосфонат кальция показал лучшие результаты, например, температуры 5 %-ной потери масс полиэтилена с содержанием 2,0 и 3,0 % фосфорорганического соединения повышается на 9,0 %.

Термостабильность исследованных составов также была определена методом ИК-спектроскопии, за критерий которой был использовано количество карбонильных групп, обнаруживаемых в пленочных образцах. При этом установлено, что циклогкесилфосфоновая кислота в концентрациях 0,1, 0,5 и 1,0 %

масс. заметно снижают глубину окисления полимера, а циклогексилфосфонат магния, кроме 2,0 %-ной его концентрации, остальные добавки также сильно снижают окислительный процесс в ПЭВП.

В диссертационной работе также приводятся результаты по определению огнестойкости образцов на основе полиэтилена высокой плотности и его композиций, содержащих органические соединения пятивалентного фосфора в количестве, оцененной по времени затухания пленочного образца при выносе его из пламени горелки (ГОСТ 21207-75). Обнаружено, что все изученные фосфорорганические соединения во всем концентрационном интервале показали существенный положительный эффект, а два образца (ПЭВП + 4,0 % и ПЭВП + 5,0 %) оказались самозатухающимися с 30 и 40 % несгоревших остатков.

Вместе с тем необходимо отметить, что настоящая диссертационная работа, по нашему мнению, не лишена и некоторых недостатков, прежде всего это отсутствие:

- в литературном обзоре сведений о стабилизирующем и модифицирующем влиянии на полиолефины высокомолекулярных фосфорорганических соединений;
- результатов по определению диэлектрических характеристик разработанных стабилизированных композиционных материалов.

Но отмеченные замечания по существу не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации.

Диссертация и автореферат хорошо оформлены, а автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Соискатель по результатам выполнения диссертации опубликовала 28 печатных работ, в том числе 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 17 статей в иных изданиях, 6 тезисов докладов конференций различного уровня, а также подала одну заявку на изобретение.

Таким образом, диссертация Бесланеевой Асият Николаевны «Стабилизация полиэтилена высокой плотности циклогексилфосфоновой кислотой и ее солями» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по созданию стабилизированных композиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности и органических производных пятивалентного фосфора, обладающих высокими механическими свойствами и огнестойкостью. Результаты работы могут быть использованы в учебном процессе при подготовке соответствующих специалистов, а также в промышленности для получения конструкционных пластических масс.

Учитывая актуальность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов считаем, что представленная на рецензирование работа соответствует пункту 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г №842. Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры химии «05» декабря 2016 г. протокол №5

Зав.кафедрой химии,

доктор химических наук,

профессор, член-корреспондент РАЕН

3.Х.Султыгова

Подпись профессора Сунтыговой З.Х., заверяю

Ученый секретарь

Ф.А.Колоева

Контактная информация: 386132, Республика Ингушетия, г.Назрань, А.О.Гамурзиевский, ул.Магистральная, 39 Ингушский государственный университет

Тел.(факс): 8(8732)22-38-54

E-mail: ing\_gu@mail.ru