

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

**на диссертационную работу Мамхегова Рустама Мухамедовича на тему:  
«Совершенствование технологии получения полифениленсульфида с  
использованием каталитических систем на основе модифицированного  
монтмориллонита», представленную на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности  
02.00.06 – высокомолекулярные соединения**

Сферы применения высокотемпературных полимеров расширяются из года в год и именно ароматические полигетероарилены занимают лидирующие позиции в объеме производства и потребления в различных отраслях промышленности. Один из наиболее перспективных полимеров из класса ароматических полигетероариленов является полифениленсульфид. Этот полимер обладает комплексом полезных свойств, а интерес к нему в плане промышленных разработок обусловлен уникальностью свойств и доступностью сырьевой базы. Несмотря на то что различные марки полифениленсульфида доступны на мировом рынке, следует отметить, что промышленное производство данного полимера в России отсутствует, следовательно, и рынок высокотемпературных полимеров является в достаточной степени импортозависимым.

Существующие на сегодняшний день методики синтеза полифениленсульфида не позволяют получать полимер с высокими молекулярно-массовыми характеристиками и высоким выходом продукта. В связи с этим диссертационная работа Мамхегова Р.М., посвященная подбору оптимального катализатора в поликонденсации полифениленсульфида и режимов термообработки является весьма актуальной.

С точки зрения научной новизны и значимости, работа Мамхегова Р.М. вносит особый вклад в решение проблем по разработке эффективного метода получения полифениленсульфида с желаемым комплексом эксплуатационных характеристик. Автором впервые исследованы

каталитическая активность монтмориллонита и солей лития как эффективных катализаторов поликонденсации полифениленсульфида, разработаны режимы термообработки, позволяющие получать полимеры с высокой молекулярной массой и по прочностным показателям не уступающие импортным аналогам.

Направления исследований соответствуют критическим технологиям, что подтверждается их проведением в рамках реализации ФЦП «Исследование и разработки по приоритетным направлениям научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы», утвержденной постановлением Правительства РФ от 28 ноября 2013 г. № 1096 (соглашение № 14.577.21.0240).

Диссертационная работа построена традиционным образом, изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 21 рисунок, 11 таблиц и 164 наименования литературных источников.

Основные результаты, полученные Мамхеговым Р.М. в ходе выполнения диссертации, изложены в 12 печатных работах, из них 6 статей – в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, и 2 статьи – в изданиях, цитируемых Web of Science и Scopus.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту и сведения о публикациях и апробации результатов на конференциях различного уровня.

**В первой главе** рассмотрен ряд аспектов получения полифениленсульфида и их сополимеров на его основе методом высокотемпературной поликонденсации как электрофильным, так и нуклеофильным методами, применение монтмориллонита как перспективного катализатора не только в реакциях полимеризации, но и в поликонденсационных процессах. Отражены основные способы повышения молекулярной массы полифениленсульфида различными химическими



методами. В заключении обзора литературы автором обоснованно резюмируется, что все существующие сегодня методики синтеза полифениленсульфида не позволяют получать полимер с высокой молекулярной массой, а нуклеофильная поликонденсация п-дихлорбензола с сульфидом натрия в среде апротонного диполярного растворителя в присутствии карбонатов щелочных металлов является основным и единственным промышленно доступным способом получения линейного кристаллического полимера. Для повышения эффективности протекания поликонденсационных процессов при синтезе полифениленсульфида важную роль играют катализаторы. В качестве катализаторов при синтезе полифениленсульфида и его сополимеров в основном применяют карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, которые имеют свои недостатки.

Экспериментальная часть работы традиционно представлена во **второй главе**, где подробно излагаются методики активации и модификации монтмориллонита, получения полифениленсульфида, термической обработки олигомерного полифениленсульфида, а также методики проведения термических и структурных исследований полимера и методики определения основных физико-механических характеристик. Приведенные сведения позволяют говорить о достаточно продуманном подходе к синтезу полифениленсульфида и его постобработке и последующим исследованиям. Применяемые в работе современные физико-химические и структурные методы исследования с использованием высокотехнологического оборудования свидетельствует о высокой достоверности полученных результатов.

**Третья глава** диссертационной работы посвящена обсуждению полученных автором результатов исследования и изложена в шести разделах. Раздел 3.1 посвящен исследованию синтеза полифениленсульфида при варьировании условий синтеза, представлен основной механизм протекания основной и побочных реакций. В разделе 3.2 автор приводит исследования

по варьированию катализаторов и температурно-временных режимов синтеза. Структура всех синтезированных полимеров подтверждена методом ИК-спектроскопии. Термохимические свойства объектов изучены методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Диссертантом было выявлено (раздел 3.3), что для использования монтмориллонита в качестве эффективного катализатора необходимо провести его предварительную активацию серной кислотой и модификацию гидроксидом лития. Предварительная активация монтмориллонита обеспечивает вымывание катионов кальция, натрия и магния с поровых пространств, что способствует при модификации облегчению адсорбции на поверхности и межпакетном пространстве более активных обменных катионов лития. При этом образуется обогащенная каталитическая система, которая способна ускорять реакцию поликонденсации.

В разделе 3.4 рассмотрено влияние катализаторов различного состава на реологические свойства полифениленсульфида. Показано, что наибольшую вязкость проявляют полимеры, синтезированные на основе м-ММТ.

Исследование термических свойств (раздел 3.5) показало, что все синтезированные образцы не уступают зарубежному аналогу ПФС Z 200 как по температуре плавления, так и по температуре стеклования. Полифениленсульфиды, синтезированные на основе индивидуальных катализаторов, характеризуются более упорядоченной структурой. Однако использование м-ММТ в качестве перспективного катализатора приводит к проявлению двух максимумов на термограммах ДСК, что, по мнению автора, связано с формированием более разветвленной структуры.

В разделе 3.6 соискателем обсуждаются и излагаются исследования по влиянию условий термообработки на структуру и физико-механические свойства полифениленсульфида. Термообработка синтезированного образца полифениленсульфида при различных температурных режимах со временем



выдержки 5 часов, несомненно, имеет практическую значимость. Установлены оптимальные температурно-временные режимы (370 °С, 5 часов) термообработки полифениленсульфида, которые позволяют повысить термостойкость синтезированных полимеров на 44-57 °С, улучшить реологические и физико-механические характеристики полифениленсульфида. При исследовании различных режимов термообработки выявлены зависимости реологических, термических и физико-механических свойств полимера от условий термообработки и возможные структурные изменения, что доказано методом ИК-спектроскопии. Сравнение ИК спектров исходного и термообработанных полифениленсульфидов показывает, что термическая обработка ниже 320 °С приводит к частичной сшивке с образованием арилового эфира, а при термической обработке полифениленсульфида выше 320 °С в структуре полимера образуются не только ариловые эфиры, но и связи между фенильными группировками. Также в работе показано, что при термообработке 390 °С и выше происходят деструктивные процессы, которые проходят по свободно-радикальному механизму с гомолитическим распадом слабых связей и образованием свободных радикалов, при рекомбинации которых возникают разветвленные структуры с высокой текучестью расплава.

В заключение работы автор формулирует выводы, которые полностью отражают результаты выполненного исследования и соответствуют поставленным задачам. Сделанные по работе выводы являются корректными и обоснованными.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. В главе 3, на стр. 62, автор, исходя из приведенного механизма поликонденсации, утверждает, что гидросульфид натрия вступает в реакцию намного легче, чем сульфид натрия, однако, данное утверждение не подтверждает экспериментальными методами.

2. На стр. 75 приведен ИК-спектр исходного и модифицированного монтмориллонита, однако в тексте не расшифровываются сравнительные пики для данных образцов.

3. В таблице 5, стр. 76 представлены данные зависимости времени синтеза от температуры плавления и структуры катализатора; для подтверждения суждения о сокращении времени синтеза до 8 часов, на мой взгляд, нужно было продлить эксперимент до 9-10 часов и показать, что температура плавления выходит на плато.

4. Для полноты результатов можно было бы провести анализ по контролю степени сшивок термоотвержденных образцов методом электронного парамагнитного резонанса.

5. При чтении диссертации и автореферата были обнаружены незначительные технические опечатки.

Тем не менее, высказанные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы и носят рекомендательный характер. Содержание автореферата полностью отражает содержание работы.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения по формуле п. 2. «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм» и п. 3. «Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров», а

также по своей актуальности, научно-практической значимости и новизне соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, установленным п. 9 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. и ее автор Мамхегов Р.М. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

д.х.н., доцент, проректор по науке

Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования

«Российский химико-технологический

университет им. Д.И. Менделеева»

А.А. Щербина

10.12.2019г.

125047, г. Москва, Миусская пл., 9 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Тел.: +7 (499) 978-87-22

asherbina@muctr.ru

Подпись *А.А. Щербина*

УДОСТОВЕР  
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
РХТУ им. Д.И.



(И.К. Калинин)