

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**

Полифениленсульфид очень прочен, обладает сверхвысокой жесткости и ударной прочностью химической стойкостью, устойчив к воздействию пламени, изделия из него могут работать постоянно в интервале температур от -60°C до $+220^{\circ}\text{C}$, выдерживать кратковременный нагрев до $260-270^{\circ}\text{C}$. Всё это позволяет отнести его к пластикам с выдающимися характеристиками - суперконструкционным пластикам. Благодаря сочетанию этих свойств полифениленсульфид и его сополимеры нашли применение в высокотехнологичных отраслях промышленности, таких как авиакосмическая, нефтедобывающая и химическая промышленность, электроника и электротехника, медицина. Расширение областей применения данных полимеров ограничено высокой ценой и отсутствием в нашей стране промышленного производства полифениленсульфида.

Несмотря на наличие довольно значительного объёма научных исследований и технологических разработок в области синтеза полифениленсульфида и сополимеров на его основе, их широкое промышленное применение сдерживается сложностью получения и необходимостью создания технологически адаптированных методов синтеза полимеров высокой молекулярной массы. Поэтому исследования и разработка новых методов, направленных на совершенствование синтеза и свойств таких полимеров, несомненно, являются актуальными.

С учетом этого совершенно очевидна актуальность и практическая значимость проводимых в диссертационной работе Мамхегова Р.М. исследований, направленных на повышение эффективности синтеза полифениленсульфида с использованием модифицированных каталитических систем на основе доступных природных глин, способных ускорить реакцию поликонденсации и сократить ее продолжительность, а также поиск оптимальных условий термической обработки полимера, позволяющих направленно регулировать физико-механические свойства изделий из полифениленсульфида.

Доказательством актуальности проведенных исследований служит и то, что диссертационная работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 28 ноября 2013 г. № 1096 (соглашение № 14.577.21.0240).

Научная новизна работы обусловлена тем, что впервые проведено исследование синтеза полифениленсульфида в присутствии каталитических систем на основе монтмориллонита и различных солей лития и выявлены условия, позволяющие ускорить процесс и получить полимер с заданной микроструктурой. Определены оптимальные условия термообработки полифениленсульфидов для получения полимеров с заданными реологическими, термическими и физико-механическими свойствами.

Как известно монтмориллонит является эффективным катализатором для многих процессов поликонденсации, и здесь идея автора использовать его для разработки дешевых, но при этом высокоэффективных катализаторов и каталитических систем, естественно, вызывает огромный интерес, а результаты исследований, несомненно, могут быть полезны для разработки отечественной технологии получения полифениленсульфида.

Диссертационная работа Мамхегова Р.М. построена по традиционной схеме и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, в которых излагаются результаты исследований, заключения, выводов и списка цитируемой литературы из 164 наименования. Диссертация изложена на 116 страницах машинописного текста, включая 11 таблиц и 21 рисунок.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована основная цель, задачи исследования, научная и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов, а также сведения о публикациях и апробации результатов на конференциях различного уровня.

Глава 1 «Обзор литературы» состоит из четырех разделов, в которых представлен хорошо структурированный и развернутый анализ литературных данных, дающий объективное представление о состоянии исследований в рассматриваемой области. Подробно описаны известные на сегодняшний день способы получения полифениленсульфида и сополимеров на его основе различного строения, а также каталитические способности монтмориллонита.

Приведенные выводы в заключении к литературному обзору позволяют оценить и подчеркнуть перспективность выбранного автором направления исследования.

Глава 2 «Экспериментальная часть» содержит характеристики исходных веществ, методики активации и модификации монтмориллонита, методику получения полифениленсульфида, термической обработки олигомерного полифениленсульфида, а также методы исследования свойств, используемые в данной работе (реологические, физико-механические, термические: ДСК, ТГА). Процессы сшивания и термической деструкции изучали на хроматографе со специальной приставкой для изучения термической деструкции. Методы исследования полностью соответствуют

поставленной цели и задачам. Экспериментальная часть диссертации производит хорошее впечатление по широкому и квалифицированному использованию современных физико-химических методов исследования.

Третья глава «**Обсуждение результатов**» включает в себя 6 разделов и посвящена результатам собственных исследований.

В первых двух разделах обсуждения результатов (3.1 и 3.2) приведено обоснование выбора оптимальных условий синтеза и более эффективного катализатора, позволяющего получать полимер с улучшенным комплексом свойств. Соискателем установлены оптимальные условия синтеза полифениленсульфида, которые соответствуют технологическому режиму: температура синтеза – 260 °С, давление – 9-10 атм., обеспечивающие повышение его эффективности. Установлено, что оптимальное количество наиболее эффективного катализатора в синтезе полифениленсульфида - оксалата лития составляет 0,025 моль. Следует отметить, что выбранные условия синтеза позволили сократить продолжительность синтеза полифениленсульфида до 8 часов, что является значимым результатом для повышения эффективности производства.

В третьем разделе 3.3 представлены результаты исследований синтеза полифениленсульфида с применением каталитических систем на основе монтмориллонита. Методом ИК-спектроскопии определена структура модифицированного монтмориллонита. На ИК-спектре модифицированного монтмориллонита имеются пики в области 1423 и 1493 см⁻¹, соответствующие катионам лития. Следует подчеркнуть проведенный большой объем экспериментальных исследований по изучению кинетики поликонденсации полифениленсульфида в присутствии катализаторов и каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита. В результате исследований установлено, что скорость реакции образования

полифениленсульфида возрастает при использовании модифицированного монтмориллонита, при этом наиболее эффективной каталитической системой является комплексный катализатор - модифицированный монтмориллонит и оксалат лития, при применении которого синтезированный полимер получается с высоким выходом и имеет максимальную по сравнению с другими катализаторами температуру плавления (характеризует относительно высокую молекулярную массу). Также соискателем предложен механизм каталитического действия модифицированного монтмориллонита.

В разделе 3.4 третьей главы соискатель приводит результаты исследований реологических свойств полифениленсульфидов, синтезированных с использованием катализаторов и каталитических систем модифицированного монтмориллонита. Определение вязкости показало, что все синтезированных образцов характерны для олигофениленсульфидов. При этом заметно влияние каталитической системы: наблюдается увеличение вязкости, при использовании м-ММТ.

Следует подчеркнуть, как отмечалось в вышеприведенных разделах, наиболее высокую каталитическую активность проявляет каталитическая система на основе модифицированного монтмориллонита и оксалата лития.

В следующем разделе 3.5 представлены результаты исследований термических свойств, синтезированных полифениленсульфидов. Исследование зависимости термостойкости полученных образцов полифениленсульфида от состава катализатора показало, что в случае использования солей щелочных металлов потеря массы на воздухе начинается с 380 °С, а использование каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита и солей лития приводит к повышению термостойкости полифениленсульфида – свыше 420 °С.

Большой интерес в данном разделе представляют результаты дифференциально-сканирующей калориметрии. Автором показано, что состав катализатора оказывает влияние на способность к кристаллизации образующего в процессе синтеза полифениленсульфида. Полимеры, синтезированные в присутствии индивидуальных катализаторов, обладают несколько большей степенью кристалличности по сравнению с каталитическими системами на основе модифицированного монтмориллонита.

Все синтезированные образцы полифениленсульфида являются олигомерами. Логичным продолжением работы является исследование способа повышения физико-химических свойств. В *разделе 3.6* приведены результаты исследования влияния условий термообработки на физико-химические свойства и структуру полифениленсульфида. Установлен оптимальный режим термообработки: температура – 370 °С, время – 5 ч. Термообработка полифениленсульфида позволяет повысить термостойкость полимеров на 44-57 °С. Изучение физико-механических свойств показало увеличение упруго-прочностных свойств полифениленсульфида в результате термообработки.

Методами ИК-спектроскопии и газовой хроматографии исследованы структурные изменения полифениленсульфида при различных режимах термообработки, синтезированного в присутствии наиболее эффективной каталитической системы модифицированный монтмориллонит – оксалат лития. Соискателем доказано, что наиболее приемлемыми режимами термоотверждения полифениленсульфида являются температуры 310 и 370 °С. При температуре 390 °С одновременно происходят как процессы роста цепи, сшивания, так и процессы термоокислительной деструкции. Таким

образом, соискателем доказано положительное влияние термообработки полифениленсульфида на комплекс физико-химических свойств.

В разделе «Заключение» сформулированы выводы, которые обоснованы, соответствуют поставленным задачам и полностью отражают результаты выполненного исследования.

Автореферат полностью соответствует основным положениям диссертации и отражает её содержание.

Работа Мамхегова Р.М. широко апробирована на научных конференциях различного уровня, а основное содержание диссертационной работы полностью отражено в 12 печатных работах, из них 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus зарегистрирована 2 публикация. Получено 3 патента РФ.

К сожалению, к оформлению работы есть претензии:

Некоторые рисунки в диссертации без подписей.

В тексте есть неточности:

- 1) Стр. 24. Тетраэдры SiO_4 - разделяются тремя атомами кислорода разделяя угол силикатного слоя.
- 2) Стр. 36. Что такое пластический пиролиз?
- 3) Стр 38. С использованием обменной кислоты монтмориллонитовой глины.... Ссылка 95: «...с использованием в качестве эффективного катализатора обработанной кислотой глины».
- 4) «...исследованы процессы синтеза в присутствии минерального немодифицированного монтмориллонита новолачного типа». Ссылка 96: «Фенольные смолы новолачного типа синтезировали в присутствии

минерала монтмориллонита в его первозданной (Na-ММТ) или протонированной форме (H-ММТ), с щавелевой кислотой в качестве катализатора и без нее».

- 5) Стр. 66. «...щелочной металл в солях претерпевает циклические превращения» - неудачное выражение.
- 6) Стр.61. «Процесс обезвоживания реакционной смеси является одним из важных этапов, так как остаточная вода влияет на температурный режим реакции. При этом даже наличие небольшого её количества препятствует созданию благоприятного условия в герметичной системе для повышения температуры кипения растворителя.» При поликонденсационных процессах для смещения равновесия в сторону образования полимера необходимо в течение реакции удалять воду и, я думаю, это - основная причина зачем удаляют воду.
- 7) Таблица 9 - велика точность определения степени кристалличности.
- 8) Диссертант применяет термин «структурирование» (стр.90) вместо «сшивание»

К диссертационной работе имеются некоторые замечания:

- 1) В литобзоре обсуждается возможность образования активных протонов (типа Бренстеда или Льюиса) в зависимости от наличия воды, температурной обработки монтмориллонита, а также влияние межплоскостных катионов и расстояния между слоями в глине на каталитическую активность. Однако в работе влияние этих факторов недостаточно оценено. Не изучено влияние активации глины серной кислотой на изменение межплоскостного расстояния и протонирование поверхности силикатных пластин, на каталитическую активность глин.

- 2) Нет данных о влиянии межплоскостного расстояния, которые могут охарактеризовать доступность активных центров на каталитическую активность глины.
- 3) Не ясно, почему внедрение атомов лития проводили не методом замены межслоевых катионов на литий, а после кислотной активации глины.
- 3) Стр.63. «получить высокомолекулярный полимер ... практически невозможно, ввиду своей кристаллической структуры ПФС выпадает из раствора». Выражение не очень удачное, но это не главное. Это относится к температуре синтеза 260 град. А температура плавления кристаллов ПФС, получаемых в большинстве синтезов не превышает 280 град. Может быть надо проводить синтез при 280 град, для того, чтобы увеличить ММ?
- 4) Судя по данным ДСК можно предположить, что полимеризация на системах с двумя катализаторами идёт по-разному на разных активных центрах. Поэтому желательно было бы привести термограммы полимера, полученного на катализаторе активированная глина без солей лития.
- 5) «Как видно из приведенных выше результатов, полученные образцы полифениленсульфида линейной структуры являются олигомерами с низкой вязкостью расплава. Предположительно, полученные образцы ПФС состоят из смеси макроциклов с 4 и более повторяющимися единицами». Непонятно, линейные или циклические олигомеры, далее в тексте говорится только о циклических.
- 6) В работе не приведены доказательства механизмов действия используемых катализаторов.
- 7) На стр. 79: в таблице 6 представлены результаты свойств синтезированных полимеров. Образцы, полученные при использовании катализирующих систем на основе м-ММТ, демонстрируют более

высокую вязкость расплава. Не влияет на определяемую вязкость присутствие монтмориллонита, находящегося в полимерной матрице?

- 8) К сожалению, в работе мало уделено внимания исследованию структуры и морфологии образцов, что можно было бы сделать с помощью электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Указанные замечания не снижают высокой оценки проведенных исследований и не уменьшают значимости полученных результатов.

Обоснованность научных положений, выносимых на защиту, выводов и практической значимости, сформулированных автором, определяются комплексным подходом к исследованию. Методы исследования, использованные в работе, полностью соответствуют поставленным в работе задачам. Достоинством данной работы можно выделить тщательно спланированное и выполненное исследование синтеза полифениленсульфида с использованием разработанных каталитических систем и последующая термообработка полученных образцов. Интерпретация и обсуждение оригинальных результатов сделаны с учётом большого количества отечественных и зарубежных работ. Положения, выносимые на защиту, и практические рекомендации соответствуют цели и задачам, логичны, аргументированы и подтверждены результатами исследования.

Достоверность результатов исследования и корректность сформулированных выводов не вызывает сомнений. Работа выполнена на высоком уровне, а её результаты имеют научную и практическую значимость в области химии высокомолекулярных соединений и могут представлять интерес для таких организаций как РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, ОАО "Институт пластмасс имени Г.С. Петрова" и др.

Считаю, что диссертационная работа Мамхегова Р.М. является законченным научным исследованием, в котором разработаны подходы к повышению эффективности синтеза полифениленсульфида и получению материала с улучшенным комплексом свойств.

Диссертационная работа Мамхегова Р.М. по своей актуальности, научно-практической значимости и новизне соответствует требованиям, установленным п. 9-14 действующего «Положения о присуждении ученых степеней» к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335) и паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения по пунктам: 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»; 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 ее автор, Мамхегов Рустам Мухамедович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по спец. 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук,

заведующий лабораторией

полимерных нанокомпозитов



В.А. Герасин

Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки Ордена Трудового Красного Знамени

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева

Российской академии наук (ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Тел.: +7 (495) 647 59 27 *1-69

E-mail: gerasin@ips.ac.ru

13.11.2019

Подпись В.А. Герасина заверяю

Учёный секретарь ИНХС РАН

Кандидат химических наук, доцент



Ю.В. Костина