

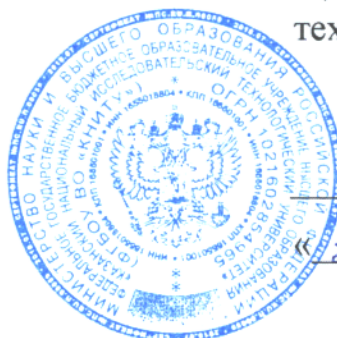
«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ФГБОУ ВО «Казанский
национальный исследовательский
технологический университет»

д.т.н., профессор,
член-корр. АН РТ

 С.В. Юшко

2019 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**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 кан-
дидата химических наук по специальности
02.00.06 – Высокомолекулярные соединения**

Повышение требований к технологичности и эксплуатационным характеристикам разрабатываемых изделий обусловило потребность в высокотехнологичных полимерах с широким диапазоном температур эксплуатации, что предопределило разработку усовершенствованных методов синтеза суперконструкционных полимеров, таких как полиэфиркетоны, полиэфирсульфоны, полиэфиримиды, полифениленсульфиды.

Диссертационная работа Мамхегова Р.М. посвящена совершенствованию технологии синтеза полифениленсульфида с применением новых разработанных каталитических систем на основе модифицированного монтморил-

лонита, способного значительно ускорить реакцию поликонденсации, а также выявлению оптимальных условий его термической обработки для получения полимера с улучшенным комплексом физико-химических свойств.

Выбор в качестве объекта исследования полифениленсульфидов, несомненно, перспективен, поскольку они представляют значительный интерес для высокотехнологичных отраслей промышленности: авиакосмической, автомобилестроения, оборонной техники, электроники, электротехники и др.

С учетом всего вышесказанного тему диссертации «Совершенствование технологии получения полифениленсульфида с использованием каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита», представленную к защите Мамхеговым Р.М., следует признать актуальной и имеющей практическое значение.

Научная новизна работы заключается в том, что соискателем впервые изучены кинетические закономерности и особенности процесса поликонденсации получения полифениленсульфида в присутствии каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита, а также определены оптимальные условия термообработки полифениленсульфидов, синтезированных в присутствии новых каталитических систем, для получения полимеров с прогнозируемыми реологическими, термическими и физико-механическими свойствами.

Диссертация изложена на 116 страницах машинописного текста и содержит 11 таблиц и 21 рисунок. Состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 164 наименования.

Во введении соискателем подчеркнута актуальность выбранного направления исследований, формулируется цель и задачи работы, отражены научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Литературный обзор», состоящей из трех частей, автором систематизированы имеющиеся на сегодняшний день методы синтеза

полифениленсульфида, рассмотрены способы повышения его молекулярной массы путем термической постобработки и синтеза сополимеров, а также показаны каталитические свойства монтмориллонита в процессах синтеза. Проведенный полный и критический анализ литературных данных, обобщенных автором в заключении к обзору литературы, еще раз позволяет сделать вывод об актуальности обсуждаемой работы.

Во второй главе «Экспериментальная часть» подробно описаны методики получения полифениленсульфида и его термической обработки, методики приготовления активированного и модифицированного монтмориллонита. Обращает на себя внимание обширный спектр применяемых современных информативных методов исследования физико-химических характеристик синтезированных полимеров. Рассмотрение этого раздела диссертационной работы позволяет сделать однозначный вывод о достоверности полученных результатов.

В третьей главе «Обсуждение результатов», состоящей из 6 разделов, соискатель подробно и логично излагает результаты собственных исследований. Первые два раздела (3.1 и 3.2) обсуждения результатов посвящены исследованию процесса синтеза полифениленсульфида с целью подбора оптимальных условий синтеза и выбора наиболее эффективного катализатора, позволяющего получить полимер с улучшенным комплексом физико-химических свойств. Достаточно информативно изучено влияние температурного режима на продолжительность синтеза полифениленсульфида и установлено, что оптимальной температурой синтеза является 260 °С. Показано, что наиболее эффективными катализаторами реакции поликонденсации полифениленсульфида являются оксалат и ацетат лития. При этом наилучшие результаты наблюдаются при использовании оксалата лития в количестве 0,025 моль. Установленные оптимальные условия синтеза ПФС (температура реакционной среды, давление внутри реактора, тип катализатора и т.д.) способствуют сокращению длительности процесса поликонденсации до 8 ча-

сов, что подтверждено исследованиями методом дифференциально-сканирующей калориметрии отобранных проб в ходе синтеза.

В разделе 3.3 соискателем приведены результаты исследований синтеза полифениленсульфида в присутствии каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита. Предварительно монтмориллонит подвергается активации 10 % серной кислотой с последующей модификацией гидроксидом лития. При переводе монтмориллонита в водородную форму происходит увеличение поровых пространств за счет вымывания обменно-способных катионов кальция, натрия и магния. Это, в свою очередь, способствует облегчению адсорбции на поверхности и в межпакетном пространстве более активных обменных катионов лития. Для подтверждения модифицированной структуры монтмориллонита соискателем приведены результаты ИК-спектроскопии и химический состав.

Следует отметить, что в подразделе 3.3.1 проведен большой объем экспериментальных исследований по изучению кинетики поликонденсации полифениленсульфида в присутствии различных катализаторов и каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита с применением дифференциально-сканирующей калориметрии. Показано, что составы на основе модифицированного монтмориллонита и различных солей лития обладают выраженными каталитическими свойствами. Выявлено, что наиболее эффективной в поликонденсации полифениленсульфида является каталитическая система на основе модифицированного монтмориллонита и оксалата лития, которая позволяет повысить молекулярную массу полимера.

Раздел 3.4 посвящен исследованию влияния катализаторов на реологические свойства полифениленсульфида. Соискателем установлено, что все синтезированные образцы обладают высокими значениями показателя текучести расплава и низкими значениями приведенной вязкости. Однако следует подчеркнуть: применение катализирующих систем на основе модифициро-

ванного монтмориллонита приводит к повышению значения приведенной вязкости и снижению показателя текучести расплава.

В разделе 3.5 «Обсуждения результатов» изучены термические свойства синтезированных полифениленсульфидов. Установлено, что все полученные образцы полифениленсульфида являются термостойкими и не уступают зарубежному аналогу ПФС Z 200. При этом отмечено, что термостойкость полифениленсульфидов, синтезированных в присутствии каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита и солей лития, выше, чем в случае использования традиционных катализаторов, что еще раз свидетельствует о повышении молекулярной массы полифениленсульфида. Приведенные результаты дифференциально-сканирующей калориметрии показали влияние состава катализатора на микроструктуру полифениленсульфида. Полимеры, синтезированные в присутствии индивидуальных катализаторов, обладают большей упорядоченностью структуры (один максимум плавления) по сравнению с применением каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита (два максимума плавления).

Несомненный интерес представляет раздел 3.6 диссертации, в котором приведены результаты проведенных исследований термической обработки полифениленсульфида, как способа повышения его физико-химических свойств. Соискателем установлены оптимальные режимы термообработки полифениленсульфида – температура (370 °С), время выдержки (5 ч), которые позволяют повысить молекулярно-массовые характеристики и термическую устойчивость полимера (на 44-57 °С), улучшить реологические и физико-механические свойства. Проведенные исследования методом ИК-спектроскопии и газовой хроматографии подтвердили суждение о происходящих в процессе термообработки структурных изменений. Выявлено, что при термообработке ниже 320 °С наблюдается частичная сшивка с образованием арилового эфира, при температуре выше 320 °С образуются также связи между фенильными группировками, а при 390 °С происходят процессы дест-

рукции. Результаты исследований физико-механических свойств термообработанных полифениленсульфидов показали увеличение прочностных свойств при термообработке 350-370 °С.

Раздел «Заключение» является обобщающим завершением диссертационной работы. Сделанные автором выводы вполне обоснованы и убедительны, поэтому работа может быть оценена как завершенное научное исследование, в котором соискателем решены все поставленные задачи.

Новизну полученных результатов доказывают 12 статей, из них 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России и 2 статьи в ведущих мировых журналах, индексируемых в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus. Получено 3 патента

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. К сожалению, недостаточно подробно описывается механизм катализа разработанных систем на основе модифицированного монтмориллонита в реакциях поликонденсации.
2. Хотелось бы увидеть результаты по оценке эффективности использованных катализаторов методом аналитического анализа с помощью количественного определения концевых хлор-групп для более полного представления степени завершенности основной реакции за определенный промежуток времени.
3. Для более полного понимания структуры синтезированного ПФС следовало бы исследовать полученные образцы с помощью рентгеноструктурного анализа.
4. Исследование влияния состава каталитической системы на термостойкость синтезированных образцов, приведенное в главе 3.5, интересно со всех точек зрения. Однако, к сожалению, в работе нет результатов, позволяющих однозначно определить эффективность того или иного состава катализатора.
5. Для подтверждения возможных структурных изменений, происходящих в процессе термообработки, было бы логично также использовать рентгеноструктурный анализ.

6. Желательно было определить эффективные константы поликонденсации полифениленсульфида и энергию активации, необходимые для расчета реактора.

7. Положения научной новизны по своим формулировкам скорее соответствуют выводам, а последний пункт научной новизны совпадает с последним пунктом практической значимости.

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают высокой оценки проведенных исследований и не уменьшают принципиальной значимости полученных результатов.

Диссертация логически выстроена, написана научным языком и читается с интересом. Основные результаты диссертации прошли апробацию на конференциях различного уровня.

Автореферат полностью соответствует структуре и содержанию диссертационной работы.

Материалы диссертации представляют существенный интерес для исследователей, работающих в области химии и физико-химии высокотемпературных термопластичных полимеров. Результаты исследования имеют важное научное и практическое значение и могут представлять интерес для таких организаций как РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИВС РАН, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, ОАО "Институт пластмасс имени Г.С. Петрова" и др.

По своей актуальности, представленному объему экспериментального материала, теоретическому уровню, научной и практической значимости диссертационная работа Мамхегова Рустама Мухамедовича «Совершенствование технологии получения полифениленсульфида с использованием каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, содержащую решение важной задачи разработки технологии синтеза полифениленсульфида с использо-

ванием новых каталитических систем для получения полимера с высоким комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств, имеющего важное народнохозяйственное значение. Достоверность и надежность полученных результатов базируется на использовании комбинаций различных физико-химических методов, дающих достаточно объективную информацию о характере исследованных явлений и не вызывают сомнений.

Содержание диссертации соответствует п. 9 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., 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». По характеру постановки цели и задач, использованным подходам к экспериментальным исследованиям и анализу результатов работа отвечает отрасли наук «химические», а её автор, Мамхегов Рустам Мухамедович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Официальный отзыв ведущей организации обсужден и одобрен на расширенном семинаре кафедр «Технология переработки эластомеров» и «Технология пластических масс» ФГБОУ ВО «КНИТУ», протокол № 4, от «30» октября 2019 г.

д.т.н., профессор,
заслуженный деятель науки РФ, РТ,
Лауреат Государственной премии РТ,
ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»
Заведующий кафедрой «Химия и технология
переработки эластомеров»
«30» 10 2019 года

Вольфсон С.И.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
420015, Российская Федерация, Республика Татарстан,
Казань, ул. К.Маркса, 68
Тел.: +7 (843) 231-42-00
E-mail : svolfson@kstu.ru
<http://www.kstu.ru>



Подпись: Вольфсона С.И.

удостоверяется.

Заведующий кафедрой ФГБОУ ВО «КНИТУ»

О.А. Перельгина

«30» 10 2019г.