

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Хакяшевой Элины Валерьевны на тему:

«Влияние некоторых фосфорсодержащих термостабилизаторов на термическую и термоокислительную деструкцию полиэфирэфиркетона», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

В настоящее время огромное внимание уделяется развитию области полимерной химии, связанной с созданием, модифицированием и исследованием материалов, обладающих наряду с высокими механическими характеристиками превосходными термостойкостью и термостабильностью, так называемым суперконструкционным пластиком. В них заинтересованы различные отрасли промышленности, в частности, авиакосмическая, машиностроительная, нефтедобывающая. К таким суперконструкционным полимерам относится полиэфирэфиркетон (ПЭЭК). Однако возможное расширение сфер его применения требует придания этому полимеру нового качества структурных, технологических и эксплуатационных характеристик. Для решения такой задачи используется широкий спектр модификаторов в зависимости от того, какие свойства необходимо придать полимеру и в каком направлении их нужно модифицировать. Так, химические и физические модификаторы полимерной матрицы ПЭЭК позволяют регулировать жесткость, пластичность, деформационно-прочностные и др свойства полимера. Существенное значение имеет то, что изготовление конструкционных изделий из ПЭЭК связано с высокими температурами переработки, при этом чем выше температура переработки и эксплуатации материала, тем более он подвержен термо- и термоокислительной деструкции. Очевидно, что качество и надежность изделий на основе полиэфирэфиркетонных будут в значительной степени зависеть от эффективности его термостабилизации. В связи с этим диссертационная работа Э.В. Хакяшевой, посвященная изучению особенностей и закономерностей термической и термоокислительной деструкции полиэфирэфиркетона и возможности его стабилизации фосфорсодержащими соединениями различной структуры для направленного регулирования свойств полимерного материала в условиях переработки и эксплуатации, несомненно, является своевременной и **актуальной**.

Автором диссертационной работы поставлены и решены **задачи** исследования особенностей и закономерностей термической и термоокислительной деструкции исходного полимера (ПЭЭК), влияния режимов сушки ПЭЭК на его термическую стабильность, оценка влияния ряда известных фосфорсодержащих стабилизаторов (бис(2,4-ди- третбутилфенил)-пентаэритрол дифосфита

(Chinox 626), тетракис(2,4-ди-трет-бутилфенил)-4,4'-бифенилдифосфонита (Hostanox «P-EPQ»), трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита (Ethaphos 368)) на процессы термической и термоокислительной деструкции ПЭЭК и выявление наиболее эффективных стабилизаторов. Для этого использованы, кроме традиционных методов (например, термогравиметрии), методика исследования кинетики термоокисления исходного и стабилизированного ПЭЭК при температурах 350-500 °С на пиролитической газохроматографической установке. Именно по результатам хроматографического исследования получены и проанализированы концентрационные зависимости эффективности стабилизаторов, определены пределы их оптимального содержания в ПЭЭК; выявлены фосфорсодержащие стабилизаторы, обеспечивающие максимальную термостабильность полимера при переработке и эксплуатации.

Текст диссертационной работы изложен на 121 странице и состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части, где представлены объекты и методы исследования (глава 2), раздела, посвященного результатам и их обсуждению (глава 3), заключения, списка использованной литературы, содержащего 101 ссылку, приложения. Иллюстративный материал насчитывает 49 рисунков и 11 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, изложена новизна и практическая значимость полученных результатов.

В литературном обзоре сначала дается представление о самом объекте исследования – полиэфирэфиркетоне, способах его получения и свойствах синтезированных полимеров. Основная часть 1-й главы посвящена двум вопросам: закономерностям и механизмам разложения ПЭЭК при термическом и термоокислительном воздействии (вплоть до горения) и возможности стабилизации ПЭЭК по отношению к термической и термоокислительной деструкции. Из представленного обзора ясно, что исследования отечественных и зарубежных авторов в большинстве сводятся к поведению ПЭЭК и композиций на его основе при довольно жестких режимах термического воздействия. По температурной шкале ТГА это 10 % потери массы и выше, т.е. условия, при которых процессы деструкции полимера протекают уже с большой скоростью. Вторая группа приведенных в обзоре исследований посвящена модификации с применением различных стабилизаторов структуры ПЭЭК, имея в виду возможность улучшения конкретных эксплуатационных характеристик полимера, в частности, его деформационно-прочностных свойств. Следует отметить, что приведенный достаточно большой по объему материал интересен тем, что, в общем, дает представление о направлениях и результатах исследований по стабилизации ПЭЭК. Большинство исследований в части термо- и термоокислительной

деструкции (в основном зарубежные источники) связано с модификацией ПЭЭК наполнителями различной природы, «структурная» модификация – со стабилизаторами, к которым, в частности, относятся и фосфорсодержащие. Анализ приведенной в обзоре литературы позволил автору четко сформулировать рамки собственных исследований, а именно: изучить возможность стабилизации ПЭЭК по отношению к термической и термоокислительной деструкции при температурах его первичной экструзионной переработки.

Во второй главе описаны объекты исследования, методы и перечень приборов, использованных в работе. В качестве объекта исследования использован ПЭЭК, синтезированный в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ, и для сравнения – промышленный полимер известной зарубежной фирмы. Применен широкий спектр методов: ТГА, ДСК, ИКС, приборы и установки для измерения вязкостных и реологических характеристик расплава, деформационно-прочностных свойств. Интерес представляют возможности пиролитической газохроматографической установки, которая позволяет ускорить процесс исследования газообразных продуктов разложения полимера.

В третьей главе диссертации результаты собственных изысканий приведены в следующей последовательности.

В качестве первого этапа изучена деструкция ПЭЭК в испытаниях методами термогравиметрического анализа (40-750 °С) и газовой хроматографии (300-425 °С). Автор сразу указывает на то, что по результатам газохроматографических исследований уже при 300 °С наблюдается поглощение кислорода полимером, а термическая деструкция превалирует над процессами сшивания при более высоких температурах. Далее приводится анализ выделяющихся газообразных продуктов – CO, CO₂, N₂, CH₄ в условиях инертной среды (термическая деструкция) и на воздухе (термоокислительная деструкция). Полученные экспериментальные результаты не противоречат приводимым далее механизмам деструкции ПЭЭК, в подтверждение которым автор приводит изменения в ИК-спектрах полимера после термообработки в инертной среде и на воздухе.

Еще одно предварительное испытание ПЭЭК – влияние режимов термообработки синтезированного полимера – выполненное с использованием ТГА и газовой хроматографии, позволило установить режим термообработки ПЭЭК, оптимальный по отношению к дальнейшей экструзионной переработке.

При изучении стабилизации ПЭЭК выбранными фосфорсодержащими стабилизаторами дериватографические и газохроматографические исследования показали их эффективность: температуры потери массы (2 %, 5

%, 10 %) выше, а поглощение кислорода и выделение газообразных продуктов ниже по сравнению с немодифицированным образцом. На этом этапе исследования выполнен подробный анализ закономерностей выделения газообразных продуктов при различных температурах и времени пиролиза, и автор диссертации выделяет по эффективности два из трех использованных стабилизаторов – Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368.

Что касается концентрационной зависимости стабилизирующего эффекта, автором была предпринята попытка использования смеси Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368, которая не дала ожидаемых синергетических результатов как по поглощению кислорода, так и выделению газообразных продуктов при термической и термоокислительной деструкции. Поэтому далее указанная концентрационная зависимость исследована по отношению к каждому из трех стабилизаторов. Выбран концентрационный интервал – 0,5-2,0 %. Представленные в этом разделе экспериментальные результаты интересны сами по себе. Автор из подробного анализа закономерностей выхода газообразных продуктов сравнивает эффективность работы трех используемых стабилизаторов в инертной и окислительной среде. Интерес представляет вывод об оптимальных (по комплексу изученных параметров деструкции) стабилизаторов Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368 и примерный концентрационный интервал их использования. Несомненно, интересна с научной точки зрения интерпретация полученных результатов, имея в виду приведенную схему предотвращения распространения радикально-цепного механизма разрушения на примере одного из фосфорсодержащих стабилизаторов. Практический интерес представляет то обстоятельство, что эффективность работы стабилизаторов в инертной среде не так заметна, как в окислительной.

Заключительный раздел третьей главы посвящен исследованиям термостабильности расплава ПЭЭК и влияние на нее стабилизаторов, приведенная вязкость нестабилизированного и стабилизированного ПЭЭК, деформационно-прочностные характеристики при изгибе, одноосном растяжении и ударная вязкость по Изоду. По зависимости значений показателя текучести расплава (ПТР) и приведенной вязкости от времени выдержки в канале прибора ИИРТ сделан вывод о том, что все значения ПТР стабилизированного ПЭЭК вполне приемлемы с технологической точки зрения, а по термостабильности расплава оптимальными считаются Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368. Для них приводятся концентрационные оптимумы. В поддержку положения о стабилизации структуры ПЭЭК приводятся данные измерения приведенной вязкости на примере ПЭЭК, стабилизированного Hostanox «P-EPQ». Стабильность значений приведенной вязкости позволяет считать эффективной стабилизацию молекулярно-массовых характеристик ПЭЭК и не связывать изменение ПТР с активизацией деструкционных процессов.

Деформационно-прочностные характеристики стабилизированного ПЭЭК при изгибе и растяжении отличаются в лучшую сторону одним параметром, характеризующим пластичность полимера – относительной деформацией разрушения. Она выше у стабилизированного ПЭЭК более чем в полтора раза. Еще больше различие в ударной вязкости. Эти факты, по мнению автора, также подтверждают эффективность выбранного стабилизатора.

Закключение по результатам работы и сформулированные выводы, по моему мнению, вполне соответствуют полученным в ее рамках результатам.

В работе получен ряд **новых результатов**, к которым можно отнести следующие: автором установлено, что стабилизирующий эффект исследованных фосфорсодержащих соединений связан с нейтрализацией радикалов и активных атомов водорода, образующихся при структурировании и гомолитическом распаде ПЭЭК; оптимальная стабилизация достигается по комплексу свойств и характеристик при использовании стабилизатора (Hostanox «P-EPQ»). Определено оптимальное содержание различных по структуре фосфорсодержащих стабилизаторов в ПЭЭК, обеспечивающее его максимальную термостойкость.

Практическая значимость работы также не вызывает сомнений. Полученные автором результаты внедрены в рецептуры композиционных материалов на основе полиэфирэфиркетона и успешно использованы в АО «Композит» (г. Королев) для изготовления крепежных деталей, а сама работа выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации.

Диссертационная работа Хакяшевой Элины Валерьевны оставляет хорошее впечатление. Диссертантом переработан и проанализирован достаточно большой объем литературы (в том числе зарубежной), по результатам обзора четко определены цели и задачи собственных исследований. Экспериментальная работа выполнена на высоком научно-методическом уровне, в достоверности ее результатов сомневаться не приходится. Анализ полученных в работе результатов выполнен довольно подробно, грамотно и позволяет получить четкое представление об их интерпретации. Это говорит о высокой квалификации диссертанта в заявленной области стабилизации полимерных материалов.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации. По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, из них 2 в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 3 статьи зарегистрированы в базах данных Web of Science и Scopus.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Литературный обзор. Переработанный автором большой объем литературы охватывает в основном работы зарубежных авторов в англоязычных изданиях. Можно было бы подробнее отразить работу отечественных исследователей. В таблице 4, где приведены характеристики антиоксидантов не указаны их названия.

2. В разделе «Экспериментальная часть» приведен ИК-спектр синтезированного ПЭЭК, но он не описан, нет отнесения полос по функциональным группам.

3. Раздел «Результаты и их обсуждение». Стр. 88, рис. 41. Автор не привел объяснение немонотонного хода кривых (явно выраженные минимумы и максимумы) концентрационных зависимостей поглощения кислорода в случае стабилизации ПЭЭК модификатором Chinox 626. Нет объяснения и тому, что кинетические кривые выделения оксида углерода для всех стабилизаторов проходят через минимум (рис. 45).

4. В заключительной части 3-й главы, касающейся реологических и деформационно-прочностных характеристик стабилизированного ПЭЭК, желательно было бы привести экспериментальные результаты по всем трем использованным стабилизаторам.

5. В таблице 11, где приведены физико-механические характеристики образцов, не указаны доверительные интервалы полученных параметров.

6. В самой работе не отражены варианты практического применения стабилизаторов и рецептов стабилизированного ПЭЭК в плане представления экономической составляющей конечного продукта.

7. Выводы по работе изложены слишком подробно, было бы целесообразно сделать более общие выводы. Но при этом автор мог бы в качестве одного из немаловажных результатов привести вывод о существующем практическом внедрении разработанных материалов.

Приведенные замечания не снижают положительной оценки работы, которая выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне. Основные выводы диссертации научно обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения по п. 4 «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов», п. 8 «Усовершенствование существующих и разработка новых методов изучения строения, физико-химических свойств полимеров в конденсированном состоянии и других свойств, связанных с условиями их эксплуатации».

По актуальности темы исследования, степени обоснованности научных

положений, выводов и рекомендаций диссертационная работа Хакяшевой Элины Валерьевны «Влияние некоторых фосфорсодержащих термостабилизаторов на термическую и термоокислительную деструкцию полиэфирэфиркетона» соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, так как является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержатся научно обоснованные технологические решения по разработке отечественных суперконструкционных материалов, способных составить успешную конкуренцию импортным аналогам.

Автор диссертационной работы, Хакяшева Элина Валерьевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Доктор химических наук, профессор,
заместитель директора
ФГБУН «Институт проблем химической физики»
Российской академии наук

Э. Р. Бадамшина

« 6 » декабря 2019 г.

Контактные данные:
ФГБУН Институт проблем химической физики
Российской академии наук
142432, Московская обл., г. Черноголовка,
проспект академика Семенова, д. 1
Тел.: +7 (495) 9935707, +7 (49652) 24474
E-mail: badamsh@icp.ac.ru

Подпись д.х.н., профессора Бадамшиной Эльмиры Рашатовны заверяю:
Ученый секретарь Ученого совета
ФГБУН Институт проблем химической физики
Российской академии наук
д.х.н.



Б.Л. Психа

« 6 » декабря 2019 г.