

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.076.09,

созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 24.12.2019 г., № 15

О присуждении Хакяшевой Элине Валерьевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Влияние некоторых фосфорсодержащих термостабилизаторов на термическую и термоокислительную деструкцию полиэфирэфиркетона» по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения принята к защите 21.10.2019 г., протокол № 13, диссертационным советом Д 212.076.09, созданном на базе ФГБОУ ВО КБГУ им. Х.М. Бербекова Минобрнауки России, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, д. 173, № 714/нк от 02.11.2012 г.

Соискатель – Хакяшева Элина Валерьевна, 1983 года рождения. В 2006 году Хакяшева Элина Валерьевна окончила ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия» по специальности «Технология продуктов общественного питания», в 2014 году окончила магистратуру ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» Минобрнауки России по направлению защита окружающей среды, работает в должности н.с. в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий ФГБОУ ВО КБГУ им. Х.М. Бербекова Минобрнауки России.

**Диссертация выполнена** в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» Минобрнауки России.

**Научный руководитель** – доктор химических наук, профессор Хаширова Светлана Юрьевна, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», кафедра органической химии и ВМС, зав. кафедрой, проректор по НИР.

### **Официальные оппоненты:**

**Бадамшина Эльмира Рашатовна**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (г. Черноголовка), заместитель директора;

**Ваганов Глеб Вячеславович**, кандидат технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (г. Санкт-Петербург), лаборатория механики полимеров и композиционных материалов, старший научный сотрудник.

**Ведущая организация** – федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова» Российской академии наук (ИСПМ РАН), г. Москва. В своем положительном от-

зыве, подписанном Зеленецким А.Н., доктором химических наук, профессором, заведующим лабораторией твердофазных химических реакций и утвержденным директором, д.х.н., чл.-корр. РАН Пономаренко С.А. 20.11.2019 года, указала, что по своей актуальности, представленному объему экспериментального материала, теоретическому уровню, научной и практической значимости, диссертационная работа Хакяшевой Элины Валерьевны «Влияние некоторых фосфорсодержащих термостабилизаторов на термическую и термоокислительную деструкцию полиэфирэфиркетона», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой решается задача ингибирования деструктивных процессов в полимерной матрице под действием высоких температур для придания полимерным материалам стойкости к внешним воздействиям, расширения области применения изделий из полимеров и увеличения сроков их эксплуатации, что имеет значение для развития знаний и методологий в области получения термостабильных полимерных материалов и изучения механизмов действия стабилизаторов. 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 № 335 от 21.04.2016 г., и паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения по пунктам: 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 характеру постановки цели и задач, использованным подходам к экспериментальным исследованиям и анализу результатов работа отвечает отрасли наук «технические», а ее автор, Хакяшева Элина Валерьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения. Работа рассмотрена и одобрена на расширенном семинаре лаборатории № 4 ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН 18 ноября 2019 года (протокол № 7 - 2019).

Соискатель имеет 24 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 8 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 2. Авторский вклад составляет 72 %. Общий объем научных изданий составляет 6,5 п.л.

Наиболее значимые из них:

1. Хакяшева, Э.В. Влияние режимов сушки полиэфиркетона (ПЭЭК) на его термическую стабильность / Э.В.Хакяшева, А.С.Шабаев, С.Ю.Хаширова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2018. – Т. 8. – № 3. – С. 68-72.
2. Хакяшева, Э.В. Исследование закономерностей термоокислительных превращений нестабилизированного и стабилизированного полиэфирэфиркетона / А.С.Шабаев, А.А.Жанситов, Э.В.Хакяшева, С.Ю.Хаширова // Высокомолекулярные соединения Б. – 2019. – Т. 61. – № 5. – С. 1–8.
3. Khakyasheva, E.V. On accelerated testing of stabilizers for high-heat-resistant polymers. /

E.V.Khakyasheva, A.S.Shabaev, A.A.Zhansitov, S.Y.Khashirova, K.K.Sapaev / Key Engineering Materials 816 KEM. – 2019 – P. 61-66.

4. Khakyasheva, E.V. The effect of PEEK drying modes on thermal stability. / E.V.Khakyasheva, A.S.Shabaev, S.Y.Khashirova, R.A.Shetov, V.Z.Aloev // Key Engineering Materials 816 KEM. – 2019. – P. 67-71.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от:

1. руководителя направления подготовки ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет» д.т.н. Метелевой О.В. Имеются замечания: 1) один из основных источников экспериментальных данных в данной работе – результаты газохроматографического исследования поглощения кислорода и выделения газообразных продуктов пиролиза. В этом аспекте исходный и модифицированный ПЭЭК исследованы достаточно подробно, внимание уделено всем использованным стабилизаторам. Хотелось бы пожелать такого же широкого охвата концентраций трех стабилизаторов и при рассмотрении их влияния на вязкость и механические свойства полимера; 2) при графическом описании результатов пиролитического газохроматографического анализа корректно было бы использование одних и тех же единиц измерения контрольного параметра (в данном случае объема газа); 3) повышение ударной вязкости рассматривается как подтверждение эффективности стабилизатора по отношению к матрице полимера в ряду других результатов исследований (например, ИКС). На самом деле повышение ударной вязкости, действительно связанное и с пластичностью, и с бездефектностью, могло бы быть предметом отдельного интереса и рассмотрения в большем объеме; 4) эффективность использованных стабилизаторов автор подтверждает результатами сравнения физико-механических характеристик полученных образцов ПЭЭК и ПЭЭК + 1 % Hostanox (автореферат, таб. 6, с. 24) – каковы погрешности измерений представленных параметров и подтверждается ли значимость достигнутого эффекта использования стабилизатора с учетом доверительных интервалов полученных измерений? 5) Какова экономическая эффективность использования стабилизатора для получения ПЭЭК с улучшенными физико-механическими характеристиками?
2. в.н.с. лаборатории № 18 «Полимерных мембран» ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» РАН, к.х.н. Борисова И.Л. Имеются замечания: 1) учитывая высокую актуальность результатов работы, было бы уместно привести результаты сравнения влияния всех изученных стабилизаторов на молекулярно-массовые, реологические и физико-механические свойства ПЭЭК; 2) вызывают вопросы схемы реакций на страницах 7 и 21. На схеме (стр. 7) не соблюдается стехиометрия реакции. Не ясно, почему при окислении полимера кислородом выделяется водород, и от какого фрагмента молекулы он отщепляется. По – видимому, водород должен отщепляться в ходе термодеструкции, без прямого участия кислорода. На схеме (стр. 21) приведен вызывающий сомнения механизм действия фосфитного стабилизатора. Известно, что фосфитные стабилизаторы реагируют с пероксидами, которые образуются при контакте полимера с воздухом и воздействии температуры. В этой реакции фосфиты окисляются и превращаются в фосфаты. Таким образом, ингибируется образование свободных радикалов, иницируемое разложением пероксидов. На схеме (стр. 21) фосфит реагирует со свободными радикалами с образованием гипофосфитов, соединений фосфора II и др., что крайне маловероятно.

3. профессора кафедры теоретической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», д.т.н. Михайловской А.П. Имеются замечания: 1) в работе использован метод газохроматографического исследования поглощения кислорода и выделения газообразных продуктов пиролиза. Была ли возможность использования масс-спектрометрического анализа продуктов разложения ПЭЭК, ведь в литературе достаточно данных для сравнения? 2) Какую роль играет стабилизатор в деформационном поведении полимера при его одноосном растяжении и изгибе, и чем это влияние отличается от случая ударного нагружения?

4. доцента кафедры химии и технологии переработки эластомеров Казанского национального исследовательского технологического университета, к.т.н. Файзулина И.З. Имеются замечания: 1) для более объективного суждения о влиянии стабилизаторов и выявления оптимального его количества в полимерной матрице стоило исследовать образцы с содержанием стабилизаторов с более малым «концентрационным шагом»; 2) автором недостаточно внимание уделено получению и исследованию образцов с содержанием различных соотношений исследуемых стабилизаторов в одном образце на предмет обнаружения и исследования синергизма; 3) на термогравиметрических кривых образцов, высушенных при различных температурах наблюдается наибольшая потеря массы для образцов, высушенных при 150 °С, тем не менее по проведенным газохроматографическим исследованиям наибольшую стабильность проявляют именно эти образцы. С чем связано данное явление?

5. профессора кафедры технологии синтетического каучука ФГБОУ «Казанский национальный исследовательский технологический университет», д.х.н. Давлетбаевой И.М. Имеются замечания: 1) на рис. 1 не понятны обозначения осей ординат. Наиболее вероятная причина – потеря нулей при оформлении. Есть проблемы с обозначением осей ординат и на рис. 11, на котором присутствует недопустимая для кривых ТГА цифра 105 % масс.

6. доцента кафедры общей и биорганической химии ФГБОУ ВО «Московский государственный медико-стоматологический университет им. А.И. Евдокимова», к.х.н. Гокжаева М.Б. Имеются замечания: 1) в автореферате на одном из рисунков по результатам хроматографических исследований объем указан в моль/осново-моль, а на других – в микролитрах. Такое различие в размерностях объема поглощаемого кислорода и выделяющихся газообразных продуктов затрудняет корректное сравнение результатов; 2) приведенные в автореферате результаты исследования физико-механических свойств и вязкости стабилизированного ПЭЭК в сравнении с исходным полимером относятся к одному стабилизатору, в то время как предыдущий материал позволяет сравнить все три.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокими компетенциями в области химии и технологии высокомолекулярных соединений, наличием публикаций в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus по тематике диссертационной работы.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

разработан новый подход к изучению термической деструкции полиэфирэфиркетона и эффективности его стабилизации фосфорорганическими стабилизаторами,

позволивший выявить качественно новые закономерности исследуемых явлений, повысить точность измерений с расширением границ применимости полученных результатов для изучения термо- и термоокислительной деструкции высокотермостойких термопластов и получения полиэфирэфиркетонов с повышенной термостойкостью и физико-механическими свойствами;

предложены механизмы термоокисления полиэфирэфиркетона в присутствии фосфорсодержащих стабилизаторов в температурном интервале 350 °С - 500 °С и оптимальные условия его сушки, предотвращающие деструктивные процессы;

доказана перспективность применения бис(2,4-дитретбутилфенил)пентаэритрол дифосфита (Chinox 626), тетра-кис(2,4-ди-третбутилфенил)-4,4'-бифенилдифосфонита (Hostanox «P-EPQ»), трис(2,4-ди-третбутилфенил)фосфита (Ethaphos 368) для предотвращения процессов деструкции полиэфирэфиркетона при температурах от 350 °С до 500 °С;

введены в научный оборот новые газохроматографические и термогравиметрические данные по термо- и термоокислительной деструкции полиэфирэфиркетона.

#### **Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

доказаны положения, вносящие вклад в расширение представлений о термо- и термоокислительной деструкции и стабилизации высокотермостойких полимеров, расширяющие границы применимости полиэфирэфиркетона;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования для изучения термических превращений полиэфирэфиркетона и доказательства влияния фосфорсодержащих соединений на его термо- и термоокислительную стабильность;

изучена кинетика термической деструкции полиэфирэфиркетона при температурах 450-500 °С и термоокисления полиэфирэфиркетона при температурах, близких к температурам переработки (350-400 °С) в инертной и окислительной среде в присутствии фосфорсодержащих стабилизаторов различных концентраций и выявлены закономерности термической и термоокислительной деструкции нестабилизированного и стабилизированного полиэфирэфиркетона.

#### **Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

разработаны и внедрены в АО «Композит», г. Королев усовершенствованные с учетом полученных в диссертации результатов, рецептуры композиционных материалов на основе полиэфирэфиркетона для изготовления крепежных деталей;

определены закономерности поведения, стабилизированного и нестабилизированного полиэфирэфиркетона в условиях термического и термоокислительного воздействия для направленного регулирования глубины процессов деструкции для переработки и эксплуатации без риска ухудшения основных свойств;

представлены предложения по сохранению и повышению свойств полиэфирэфиркетона в условиях переработки и эксплуатации.

#### **Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

для экспериментальных работ результаты получены на сертифицированном оборудовании с использованием современных методик проведения экспериментов и совокупности физико-химических методов анализа и являются достоверными; показана воспроизводимость результатов при многократном повторении экспериментов в различных условиях;

теория построена на известных, проверяемых данных, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;  
идея базируется на анализе зарубежной и отечественной практики;  
установлено, что выявленные в работе особенности изученных процессов не противоречат общепринятым теоретическим представлениям, выводы по работе согласуются с литературными источниками по теме диссертации;  
использованы современные методики сбора и обработки научно-технической информации, обоснован выбор объектов исследования.

**Личный вклад соискателя состоит в:**

непосредственном участии в получении исходных данных и научных экспериментах, включая постановку цели и задач исследования, определении основных методов их решения, описании и интерпретации представленных результатов, формулировке выводов;

проведении экспериментальных исследований влияния форфорсодержащих стабилизаторов на термостойкость полиэфирэфиркетона, изучении физико-механических, термических свойств, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Диссертационная работа Хакяшевой Элины Валерьевны на соискание ученой степени кандидата технических наук является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научно-практической задачи, имеющей важное значение для развития химии и технологии высокомолекулярных соединений в области разработки высокотермостойких термопластов с повышенными эксплуатационными свойствами, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, с изменениями, внесенными Постановлением Правительства от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук.

На заседании 24 декабря 2019 г. (протокол № 15) диссертационный совет принял решение присудить Хакяшевой Элине Валерьевне ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 5 докторов наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, технические науки, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 20, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председательствующий на заседании  
диссертационного совета,  
заместитель председателя  
диссертационного совета



Борукаев Тимур Абдулович

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Долбин Игорь Викторович

25.12.2019 года