

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертационную работу Нгуен Минь Туана

«Наполненные полимерные композиты на основе модифицированного полипропилена с улучшенными физико-механическими характеристиками»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности 05.17.06. – Технология и переработка полимеров и  
композитов

### **Актуальность темы и цель диссертационной работы**

Создание новых полимерных композиционных материалов с уникальным сочетанием свойств является одним из наиболее актуальных направлений в современной химии полимеров. В этом контексте особое внимание приобретают задачи выбора наполнителей и модификаторов для осуществления направленного регулирования морфологии и свойств полимерных материалов. Особенно это актуально для тех полимеров, которые наиболее широко используются в различных областях промышленности. Диссертационная работа Нгуен Минь Туана посвящена модификации как раз такого полимера, а именно, полипропилена путем введения металлоценовых полиолефиновых эластомеров и минеральных наполнителей. Хотя исследования в этом направлении ведутся давно, актуальность этого направления не ослабевает, поскольку возникают новые требования к полимерным материалам, также на рынке появляются новые перспективные соединения для использования их в качестве модификаторов, новые подходы к сочетанию компонентов в композитной смеси и к условиям переработки. Поэтому диссертационная работа Нгуен Минь Туана, направленная на изучение влияния эластомеров как отдельно, так и совместно с наполнителями различной природы в сочетании с

компатибилизатором на морфологию и свойства полипропилена является актуальной, имеет научное и прикладное значение.

### **Научная новизна работы**

В ходе диссертационного исследования автор Нгуен Минь Туан провел изучение влияния металлоценовых полиолефиновых эластомеров на морфологию и физико-механические свойства модифицированного полипропилена. Также автор показал, что оптимального сочетания высоких показателей прочности, ударной вязкости и морозостойкости материалов на основе полипропилена можно достичь путем направленного варьирования соотношения эластомера, минерального наполнителя и компатибилизатора.

**Теоретическая и практическая ценность** результатов работы Нгуен Минь Туан не вызывает сомнений. Показана эффективность и возможность направленного регулирования морфологии и комплекса физико-механических показателей полипропилена методом физической модификации с использованием полиолефиновых эластомеров и минеральных наполнителей (глины и коротких базальтовых волокон). Проведенные исследования и полученные результаты позволяют утверждать, что разработанные композитные материалы на основе полипропилена могут быть использованы для производства изделий многофункционального назначения методами экструзии и литья под давлением (о чем имеется рекомендация в Акте об испытании связующих (С. 156), а также показано, что проведение многократной экструзии разработанных композитных смесей не вызывает значительного ухудшения физико-механических показателей.

### **Структура диссертации**

Диссертационная работа Нгуен Минь Туан изложена на 156 страницах, включает 50 рисунков, 32 таблицы. Работа логично структурирована, оформлена в соответствии с действующими стандартами и состоит из введения, отображающего актуальность проводимого исследования; обзора литературы, посвященного характеристике основных объектов исследования (полипропилена, различных эластомеров и наполнителей), освещению

проведенного экспериментального опыта при совместном использовании эластомеров и минеральных наполнителей различной природы для создания композиционных материалов на основе полипропилена; раздела, в котором изложены результаты экспериментов, а также выводов, библиографического списка из 147 наименований и Приложения (С.156).

Общее содержание работы достаточно полно отражено в рисунках и таблицах. Полученные результаты обсуждены в соответствующих разделах и обобщены в выводах.

Литературный обзор диссертации Нгуен Минь Туан состоит из четырех разделов: первый посвящен рассмотрению основных характеристик полимерной матрицы - полипропилену, подробно рассмотрено воздействие различных факторов на процесс кристаллизации полипропилена, как влияет изменение морфологии полимера на его прочностные характеристики. Во втором разделе приведен анализ литературных данных по вопросу модификации ПП эластомерами различного химического строения с целью повышения ударопрочности полимера, а также участия эластомера в процессе крейзообразования. Выделены факторы, которые в значительной степени влияют на стойкость к образованию трещин в полимерной матрице, такие, как химическая природа, физико-химические свойства, концентрация и размер частиц эластомера, а также свойства ПП матрицы, условия переработки. Также представлены механизмы упрочнения полипропилена при введении эластомера, которые чувствительны к явлениям кавитации частиц эластомера, крейзообразования и сдвигового течения полимерной матрицы. В третьем разделе литературного обзора даны современные представления по модификации полимеров при совместном введении эластомера и наполнителя. Отмечены факторы, влияющие на формирование морфологии композита, достижение оптимального баланса жесткости и сопротивления удару данного материала. Отмечается необходимость использования компатибилизатора для усиления адгезионного взаимодействия органоглины и полимерной матрицы. Четвертый раздел

обзора затрагивает проблемы многократной переработки полимерных материалов на основе полипропилена:

- факторы, влияющие на деструкцию полипропилена при переработке;
- условия для снижения деструкции ПП при переработке.

Во **второй главе** диссертации приведены физико-химические характеристики основных объектов исследования: полипропилен марок PPG1035-08, PPG1250-20 «Ставролен»; металлоценовый этиленпропиленовый эластомер марок Vistamaxx 6102 и 6202 «ExxonMobil» (мЭПЭ); этиленпропилендиеновый каучук (СКЭПТ) марки Vistalon 1703P «ExxonMobil»; компатибилизатор – малеинизированный полипропилен (МАПП) марки Exxelor PO 1020 «ExxonMobil»; органофильная глина марки МОНАМЕТ 101 «Метаклэй»; рубленые базальтовые волокна (БВ) марки KB02; описаны методы рентгеноструктурного анализа, ИК- спектроскопии, представлены методики исследования реологических, термических (ТГА, ДСК, ДМА), физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств пропилена и его композитов. Морфологию и структуру полимерной матрицы и композитных материалов оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Перечень используемых методик позволяет утверждать об их достаточности для решения поставленной задачи в диссертации.

Основной задачей представленного диссертационного исследования является разработка композиционных материалов на основе полипропилена с целью достижения сбалансированного сочетания разного рода физико-механических свойств (прочности, ударной стойкости, морозоустойчивости). Наиболее эффективным способом решения этой задачи является нахождение оптимального сочетания и количества компонентов в полимерном композите. Поэтому в **третьей главе** диссертационной работе Нгуен Минь Туан, используя ранее накопленный опыт при разработке подобных материалов попытался решить непростую задачу - исследования сложных четырех компонентных систем, состоящих из полимерной матрицы,

модификатора – этиленпропиленового эластомера, минеральных наполнителей (органоглины, рубленных базальтовых волокон), компатибилизатора – малеинизированного полипропилена.

Следует отметить высокую стройность в планировании экспериментальной части работы, когда влияние каждого нового ингредиента, вводимого в полимерную матрицу, было протестировано единообразно с использованием современных методов испытаний. Это позволяет легко проследить действие каждого компонента в композитном материале и сравнивать их характеристики. Методом электронной микроскопии автор показал, что при введении эластомера в полипропилен в условиях экструзии происходит равномерное распределение его по объему полимерной матрицы, размер частиц эластомера (было рассчитано с помощью программы ImageJ) при этом находится в узком диапазоне значений (0.08-0.3 мкм). Это способствует росту ударной стойкости модифицированного полипропилена по сравнению с начальным полимером, так как эластомер участвует в процессах крейзообразования. Однако было установлено, что снижаются модуль упругости и предел текучести при растяжении этих систем. Также с помощью рентгеноструктурного анализа автору удалось выявить разные морфологические формы при сравнении приповерхностных слоев ( $\beta$ -форма) и средней части ( $\alpha$ -форма) литьевых образцов модифицированного ПП.

Далее в работе для повышения прочностных показателей были использованы минеральные наполнители, которые были использованы в сочетании с эластомером и компатибилизатором. Показана важность стадии приготовления суперконцентрата органоглины с малеинизированным полипропиленом, в результате чего при смешении с полимерной матрицей, наполнитель более равномерно распределялся в объеме композита, что в свою очередь благоприятно сказывалось на росте модуля упругости при сохранении на высоком уровне ударной вязкости и удлинения при разрыве. Следует отметить, что присутствие компатибилизатора низкой вязкости не

только способствует хорошей совместимости на границе фаз полимер-наполнитель, но и улучшает реологические свойства смеси, что благоприятно для процесса переработки. Такое же положительное воздействие оказывает малеинизированный полипропилен на систему, содержащую рубленные базальтовые волокна, которые ранее не были использованы в композитах полипропилена. Для таких систем характерно сочетание высокой прочности, ударной стойкости и морозостойкости, это позволит использовать данные композиты для изготовления изделий многофункционального назначения.

В заключительной части диссертационной работы Нгуен Минь Туана представлено исследование, которое имеет большое значение для решения насущных задач и проблем на современном этапе, а именно, задачи многократной переработки с утилизацией вторичного сырья и проблемы сохранения окружающей среды от загрязнений пластиковыми отходами. Автор показал, что в результате многократной экструзии полипропилена, содержащего модификатор – эластомер или органоглину, заметные изменения в показателе текучести расплава и прочностных характеристиках в сторону ухудшения наблюдаются только после третьего цикла экструзии, что свидетельствует о благоприятном действии данных модификаторов на свойства полипропиленовых материалов после вторичной переработки.

Разработанные композиционные материалы на основе полипропилена, содержащие также металлоценовый этиленпропиленовый эластомер, рубленное базальтовое волокно и малеинизированный полипропилен, были отлиты в изделия технического назначения и испытаны на предприятии ООО «Пластсупер». Приложенный Акт испытаний свидетельствует о высоких деформационно-прочностных, хороших технологических и эксплуатационных свойствах.

В выводах диссертации автор Нгуен Минь Туан резюмирует проделанную работу, как с научной, так и с практической точки зрения.

В тоже время по работе можно сделать следующие замечания и рекомендации:

1. Автор, приводя ряд экспериментальных данных, зачастую делает выводы в предположительной форме, не проводя дополнительный анализ явлений и не сравнивая полученные результаты с показателями уже известных подобных материалов. Например, для расширения зазора между слоями в органоглине ОММТ приводится способ ее обработки алкиламмониевой солью. Не лишним было бы указать в тексте источник аналогичного использования.
2. В диссертационной работе рассматриваются как двухкомпонентные, так и четырех- компонентные системы. Последние являются очень сложными для понимания вклада каждого компонента на изменение свойств композита. Было бы целесообразно фиксировать содержание двух, а то и трех компонентов для выявления эффективности воздействия модификаторов при направленном регулировании характеристик полипропиленового композита. На деле при увеличении концентрации наполнителя доля полимера матрицы уменьшается, что, при прочих равных условиях, будет сопровождаться снижением прочности.
3. В разделе 3.4 после проведения многократной экструзии композита, содержащего органоглину, было отмечено повышение ПТР, что автор связывал с уменьшением молекулярной массы полимера. Однако при этом растет модуль упругости, что является некоторым противоречием выше приведенного эффекта. Можно предположить, что имеют место быть явления ориентации частиц наполнителя в потоке расплава и наличие пристеночного скольжения характерного для некоторых наполненных систем, тем более, что в ИК-спектре не было зафиксировано продуктов деструкции в явном виде.

Несмотря на указанные недостатки диссертационная работа Нгуен Минь Туан заслуживает положительной оценки. Работа представляет собой завершённое научное исследование, которое по актуальности, научной новизне, значимости полученных результатов и личному вкладу

автора соответствует критериям, установленным п. 9 - 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 и содержит научно обоснованные технические решения в области разработки связующих и композиционных материалов. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Работа соответствует паспорту специальности 05.17.06 - «Технология и переработка полимеров и композитов» в формуле специальности п. 2 — "Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, молекулярно-массовых характеристик, коллоидных свойств системы полимер – пластификатор – наполнитель в зависимости от состава композиций и их структуры химическими, механическими, электрофизическими, электромагнитными, оптическими, термическим и механическими и др. методами"; в области исследований п. 2 - "Полимерные материалы и изделия; пластмассы, волокна, каучуки, покрытия, клеи, компаунды, получение композиций, прогнозирование свойств, фазовые взаимодействия, исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, гомогенизация композиции, процессы изготовления изделий (литье, формование, прессование, экструзия и т.д.), процессы, протекающие при этом, последующая обработка с целью придания специфических свойств, модификация, вулканизация каучуков, отверждение пластмасс, синтез сетчатых полимеров" и п. 3 - "Физико-химические основы процессов, происходящих в материалах на стадии изготовления изделий, а также их последующей обработки, в процессе эксплуатации (деструкции, старения). Экологические проблемы технологии синтеза полимеров и изготовления изделий из них".

Результаты проведенных исследований достаточно полно отражены в 6 публикациях, в том числе в 3 статьях научных изданий из Перечня ВАК, 3 статьях в научных журналах, входящих в базу данных научного цитирования РИНЦ.



Диссертация Нгуен Минь Туан является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой, в которой содержатся научно обоснованные технические и технологические решения в области разработки композиционных материалов на основе полипропилена многофункционального назначения, была показана возможность изменения морфологии и характеристик композита за счет варьирования его состава в широких пределах.

Автор диссертации Нгуен Минь Туан достоин присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - «Технология и переработка полимеров и композитов».

Официальный оппонент:

кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник лаборатории  
криохимии (био)полимеров Института  
элементорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН

*Подорожко*

Подорожко Елена Анатольевна

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории  
криохимии (био)полимеров ИНЭОС РАН имени А.Н. Несмеянова  
адрес: 119991, Россия, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28  
телефон: +7(499) 135-1385, e-mail: epodorozhko@mail.ru

*Подпись с.н.с., к.т.н. Подорожко Е.А. заверено.*

*Ученый секретарь ИИЭОС*



*(Гулакova Е.Н.)*

*20.11.2018 г.*