



ГРУППА ПОЛИПЛАСТИК

119530, г. Москва, ул. Генерала Дорохова, 14
www.polyplastic.ru

композиты: (495) 745-6854;
трубы: (495) 745-6857

«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК»
М.И.Гориловский
« 16 » 05.2016г.

Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу Дудочкиной Екатерины Александровны «Закономерности формирования структурно-механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов»

Бурное развитие промышленности пластмасс с середины прошлого века, развитие пластмассовой упаковки с длительными (до сих пор непредсказуемыми сроками деструкции) привело к общемировой проблеме – накоплению пластмассового мусора. Существует несколько подходов к утилизации полимерных отходов: сжигание, захоронение на полигонах – способы, негативно влияющие на окружающую среду, и рециклинг – наиболее целесообразное решение, основанное на свойствах долговечности полимеров.

Поэтому проблема вторичной переработки пластмасс на сегодняшний день является приоритетной проблемой отрасли. Во введении автор напоминает нам о проблемах «роста объемов отходов полиэтилена», но снижение доли таких отходов предлагает решать не только путем рециклинга, а изначально минимизируя содержание полимерной части в изделиях, т.е. предлагает в качестве пути решения использовать высоконаполненные «конструкционные материалы малоответственного назначения», разработке рецептур которых и посвящена представленная диссертация. При этом автор рассматривает также возможность использования вторичных полиэтиленов в качестве полимерной матрицы.

Во введении автор формулирует **цель** постановки исследования: «разработка высоконаполненных полиолефиновых композиций (50 – 60 масс. % наполнителя) с необходимым уровнем технологических и механических характеристик за счет комплексной модификации их свойств полимерными и смесевыми технологическими добавками» и конкретизирует **задачи**, необходимые для достижения поставленной цели, решению которых и посвящена представленная работа, а именно:

1. Исследование влияния сополимеров этилена и полиолефинов различного химического строения на механические и технологические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций. Выработка критерия для использования сополимеров этилена (каучуков) в качестве модифицирующих добавок.

2. Исследование влияния смесей технологических добавок, обладающих свойствами поверхностно-активных веществ, на механические и технологические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций. Выбор наиболее эффективного смесевого модификатора.

3. Исследование механизма влияния модификатора на структурно-механические характеристики высоконаполненных композиций.

4. Исследование влияния различных факторов (соотношения и качества исходных компонентов модификатора, способа их ввода, природы полимерной основы, природы и дисперсности наполнителей, условий переработки и др.) на свойства модифицированных полиолефиновых композиций и оптимизация этих параметров.

5. Исследование возможности замены первичного ПЭВД на ВПЭ и разработка высоконаполненных композиций с низкой сырьевой себестоимостью на основе ВПЭ и доступных отечественных компонентов.

Представленная диссертационная работа состоит из введения (4 стр.), литературного обзора (45 стр.), описания объектов и методов исследования (10 стр.), основной главы с описание результатов экспериментальных исследований и их обсуждением (52 стр.), заключения (1 стр.), выводов (2 стр.), 8 приложений, списка использованной литературы из 137 наименований. Материал изложен на 154 страницах машинописного текста и иллюстрируется 42 таблицами и 63 рисунками. Не совсем традиционным является вынос в приложения оригинальных результатов, таких как: термограммы ДСК (приложения Б – Д), ИК-спектров (приложение Е), рентгенограмм (приложение Ж), а также конфигурации сборки шнека (приложение А). Привычнее видеть данную информацию в тексте обсуждения результатов и методической части, соответственно. Однако требованиями к оформлению диссертационных работ такой подход не возбраняется.

Практическая значимость представленных результатов доказана актами опытно-промышленных наработок и испытаний на предприятиях ООО «КЗ КабельПласт», ООО «ПОЛИМЕРХИМПРОМИНВЕСТ» и ООО «ГуммиПласт» (приложение И).

Достоверность полученных результатов определяется использованием стандартизованных методик измерения физико-механических и реологических характеристик, а также современных методов исследований: ИК-Фурье спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), рентгеноструктурный (РСА) и рентгенофазовый (РФА) анализ.

Остановимся более подробно на анализе представленной диссертационной работы.

Глава 3 – обсуждение результатов четко поделена на разделы и подразделы. В самом начале автор определяется с базовой рецептурой ПЭ марки 108 + 50% мела и в разделах 3.1 и 3.2 приводит результаты влияния различных модификатор (сополимеров этилена) и технологических добавок на механические свойства композиции.

На наш взгляд, при оценке влияния каучуков (раздел 3.1) выбор в качестве критерия прочностных свойств тестов на растяжение не вполне корректен, т.к. каучуки являются известными модификаторами ударной вязкости и ожидать каких-либо значительных эффектов при испытании на растяжение не стоит. Не вызывают сомнения результаты табл. 3.3 «влияния сополимеров этилена на реологические свойства композиции ПЭ-108 +50% мел», что вполне коррелирует реологическими свойствами каучуков.

Считаем необходимым более подробно остановиться на результатах, описанных в разделах 3.2 и 3.3, посвященных тестированию технологических добавок (стеарат кальция, парафиновый воск, ПМС и стеариновая кислота). Необходимо отметить, что в качестве базовой рецептуры приводится композиция на основе вторичного полиэтилена, наполненная 50% мела, модифицированная 10% СЭВА-113. Важным, интересным и положительным результатом, по нашему мнению, является «находка» автора смесевого модификатора – смеси стеарата кальция и стеариновой кислоты. Стеарат кальция – традиционная смазка при переработке практически всех полимерных композиционных материалов. Стеариновая кислота – вещество для аппретирования минеральных наполнителей, особенно карбоната кальция. Однако, аппретирование наполнителя – это отдельная специальная стадия техпроцесса. Известно использование стеариновой кислоты при производстве минералонаполненных композиций на базе полипропилена, что позволяет улучшить диспергирование наполнителя и, как следствие, приводит к улучшению физико-механических свойств. Однако такие рецептуры требуют специальной термостабилизации. Решение автора о смесевой рецептуре

стеарата кальция со стеариновой кислотой в высоконаполненных композициях ПЭ, по нашему мнению, «имеет право на жизнь», но при условии дополнительного изучения термоокислительной стабильности, что отсутствует в представленной диссертации. Наиболее вероятно, что в таких композициях придется значительно увеличить дозировку вторичных антиоксидантов.

Рецензируемая работа характеризуется **научной новизной**. Впервые обнаружен эффект взаимодействия стеарата кальция со стеариновой кислотой с образованием аддукта состава $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$ (масс.). Впервые показано, что при введении данного аддукта в состав наполненных полиолефиновых композиций наблюдается резкий рост их относительного удлинения. Предложен методологический подход модифицирования механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций сополимерами этилена и полимерами сходного химического строения. Наиболее эффективно использование в качестве добавок полимеров с минимальной энталпией плавления (степенью кристалличности) и максимальной молекулярной массой.

По диссертационной работе следует сделать некоторые замечания:

1. При исследовании влияния различных факторов автор делает заключение о том, что модификатор на основе стеарата кальция и стеариновой кислоты может быть использован для других неполярных полимеров и полярных наполнителей. В качестве наполнителей рекомендуется применение гидроокиси алюминия и магния, которые, в основном, используются для изготовления негорючих композиций. Однако в работе не приведены показатели, характеризующие такие материалы, например, кислородный индекс.

2. В работе, в основном, приведен анализ деформационных характеристик, тогда как механические свойства подразумевают как деформационные, так и прочностные характеристики. Отсутствие результатов оценки модуля упругости при растяжении и изгибе, ударной вязкости не позволяет иметь полное представление о механических свойствах композиций для их применения в изделиях.

3. Срок службы изделий из полиолефинов напрямую связан с эффективностью рецептуры термостабилизации. Деструкционный процесс начинается и развивается с автоускорением при расходовании антиоксидантов. Обычно в составе вторичных ПЭ за срок службы материала изделия антиоксиданты уже израсходованы. В работе полностью отсутствуют данные об изучении термостабильности, как базовых полимеров, так и разработанных композиций. Поэтому приведенные в заключении 10 вариантов рецептур высоконаполненных композиций в реальности имеют непредсказуемые свойства. Также нет четкого понимания, для каких применений автор предполагает использование перечисленных рецептур.

В целом, диссертация Дудочкиной Е.А. производит хорошее впечатление. Это законченная научно-квалификационная работа, в результате которой разработаны высоконаполненные композиции ПЭНП, включая вторичку, которые протестированы в различных применениях: изоляции кабелей, тротуарной плитке и др. В диссертации изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения в области разработки полиолефиновых композиционных материалов, имеющие существенное значение для развития страны. Представляется бесспорным как научная и прикладная значимость полученных результатов, так и научный уровень представленной работы.

Полученные теоретические и практические результаты работы рекомендуется использовать при разработке высоконаполненных полимерных композиционных материалов на базе полиолефинов, включая вторичные полимеры. Научные данные, полученные Дудочкиной Е.А., целесообразно рекомендовать институтам РАН (Институт химической физики им. Н.Н.Семенова, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Институт полимерных синтетических материалов им. Н.С. Ениколопова и др.), а также высшим учебным заведениям (МИТХТ им. М.В. Ломоносова, РГТУ МАТИ им. Э.К. Циолковского, Казанскому ГТУ и др.) при подготовке специалистов в области технологии переработки пластмасс.

Основные результаты диссертационной работы достаточно полно отражены в 8 печатных работах, включая 2 в изданиях рекомендованных ВАК и 1 патенте на изобретение.

Автореферат по своему содержанию соответствует основным положениям диссертации.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов: пункту 2 формулы специальности и пункту 2 области исследований.

Считаем, что диссертационная работа Дудочкиной Е.А. «Закономерности формирования структурно-механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций» по объему исследований, научной новизне и практической значимости полностью отвечает требованиям п.п. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года, № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Дудочкина Екатерина Александровна – заслуживает присуждения ей степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов».

Отзыв обсужден и одобрен на заседании технического совета научно-исследовательского института ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК»
«16 » 05 2019 г, протокол № 1.

Заместитель директора Научно-исследовательского института ООО
«Группа Полипластик»

Доктор химических наук

Елена Владимировна Калугина

Подпись Калугиной Е.В. заверяю



Почтовый адрес: 119530, Москва, Генерала Дорохова, д.4, стр.1
Телефон: +7 495 745 68 57
E-mail: kalugina@polyplastic.ru