

## ОТЗЫВ

официального оппонента Терехова Ивана Владимировича на диссертацию 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.

Диссертация Дудочкиной Е.А. посвящена решению **актуального вопроса** в области технологии и переработки полимеров и композитов: разработке высоконаполненных полиолефиновых композиций с необходимым комплексом свойств на основе отечественных компонентов. Актуальность данной темы связана, во-первых, с развитием способов переработки и получения высоконаполненных композиций из одного из самых крупнотоннажных полимеров, полиэтилена (ПЭ), используемого в различных отраслях промышленности для изготовления пленок, труб, емкостей, стройматериалов и пр. Во-вторых, получение высоконаполненных композиций из вторичного полиэтилена (ВПЭ) позволяет справиться с одной из главных экологических проблем современности, а именно с переработкой все возрастающих объемов отходов ПЭ в материал для изделий, обладающий достаточным уровнем механических и технологических свойств. Помимо этого в работе рассматриваются пути решения таких важных и актуальных проблем, как прогнозирование свойств материалов на основе ВПЭ, а также удешевление стоимости полимерного сырья.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной частей, списка литературы и приложений. Общий объем составляет 154 страницы печатного текста, включая 42 таблицы и 63 рисунка.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы, обосновывает выбор полиэтилена в качестве базового объекта исследования как наиболее доступного и бюджетного продукта на мировом рынке. Помимо этого выбраны пути модификации ПЭ, сформулирована цель исследования, задачи, которые необходимо решить для достижения данной цели, научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** на 46 стр. приведен подробный анализ литературных данных по теме диссертации, дающий ясное представление о современном состоянии дел в данной области. Автор подробно рассматривает влияние различных наполнителей на свойства композиционных материалов на основе полиолефинов. Целый раздел посвящен известным способам модифицирования полиолефиновых композиций, указаны их основные недостатки. Кроме того, автор проводит сравнительный анализ композиций на основе вторичных и первичных полимеров. Особое внимание уделено взаимодействию стеарата кальция со стеариновой кислотой. Таким образом, литературный обзор доказывает актуальность темы диссертационной работы и ее новизну.

Во **второй главе** «Объекты и методы исследования» приведены характеристики выбранных марок полиэтилена (ПЭВД-10803-020 и ПЭВД-15813-020) и наполнителей (карбонат кальция марок М-60, ММСТ-10, ЮКАЛ 15С; гидроксида алюминия, гидроксида магния и талька), сополимеров этилена и технологических добавок, выбранных в качестве модификаторов, стабилизаторов. В этой же главе описаны способы получения композиций и методы их исследования. В работе использованы современные методы физико-химического анализа: ДСК, ИК-спектроскопия, РФА, РСА.

**Третья глава** состоит из 4 разделов и посвящена обсуждению результатов экспериментальных исследований.

В первом разделе автор исследует влияние сополимеров этилена, отличающиеся энтальпией плавления, определенной методом ДСК, ПТР и вязкостью по Муни, на механические и технологические свойства высоконаполненных композиций. Показано, что чем ниже энтальпия плавления (меньше степень кристалличности) и выше показатель вязкости по Муни (выше молекулярная масса), тем лучше деформационные свойства композиций. Сделан вполне закономерный вывод об отрицательном влиянии таких сополимеров на технологические характеристики композиций и начаты поиски пути увеличения ПТР наполненных композиций.

Во втором разделе автор исследует влияние технологических добавок (стеарин, стеарат кальция, кремнийорганические олигомеры и др.) на механические и технологические свойства композиций. Установлено, что при вводе в состав наполненной мелом композиции на основе полиэтилена

стеарата кальция со стеариновой кислотой в соотношении 2:1 (масс.) наблюдается увеличение относительного удлинения в 5 – 7 раз при одновременном улучшении технологических характеристик (ПТР и вязкости). Сделан вывод о возможности взаимодействия между компонентами модификатора. Далее представлено исследование механизма этого взаимодействия и механизма влияния на свойства композиций. В итоге предложен механизм, объясняющий данный эффект (аморфизация ПЭ и изменения кристаллической структуры ПЭ, облегчающие его деформирование), а также установлено, что многочисленные факторы оказывают влияние на данный эффект.

Третий раздел посвящен исследованию влияния этих факторов и их оптимизации. Показано, что эффект улучшения механических характеристик связан с модификацией поверхности мела: чем меньше размер частиц наполнителя, тем больше модификатора необходимо для достижения максимального эффекта. Кроме того, выбран критерий, позволяющий определять качество исходных компонентов – соотношение энтальпии плавления аддукта стеариновой кислоты со стеаратом кальция к энтальпии плавления стеариновой кислоты. Конечно, данный критерий имеет только теоретическое значение: применять его на практике в промышленных условиях довольно сложно.

В четвертом разделе третьей главы автор исследует возможность замены первичного полиэтилена на ВПЭ. Проведена оптимизация полученных данных, показана возможность получения высоконаполненных композиций на основе ВПЭ с достаточным уровнем механических и технологических свойств, определены критерии отбора партий ВПЭ по показателям: ПТР (не менее 4 г/10 мин) и относительное удлинение (не менее 400 %). Следует отметить, что данные критерии могут иметь практическое значение для предприятий, занимающихся разработкой рецептур на основе вторичного полиэтилена.

**В заключении** приведены варианты разработанных рецептур на базе доступных отечественных компонентов. Показана возможность увеличения степени наполнения до 55 – 60 масс. % и, следовательно, снижения себестоимости продукции при сохранении удовлетворительных технологических и эксплуатационных свойств.

Выводы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Работа характеризуется необходимой для диссертации **научной новизной**. Впервые обнаружен эффект взаимодействия стеарата кальция со стеариновой кислотой с образованием аддукта состава  $\text{CaSt}_2$ :  $\text{St} = 2:1$  (масс.) с индивидуальной температурой и энтальпией плавления и оригинальной кристаллической структурой, который способен выполнять функцию смесового модификатора («СМ») механических и технологических свойств наполненных полиолефиновых композиций. Впервые показано, что при введении 3 масс. % «СМ» в композицию наблюдается эффект резкого (в 5 – 10 раз) увеличения относительного удлинения наполненных полиолефиновых композиций. 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 энтальпией плавления (степенью кристалличности) и максимальной молекулярной массой (минимальные значения ПТР и максимальные значения вязкости по Муни).

**Практическая значимость** работы состоит в том, что разработанный модификатор на основе стеарата кальция и стеариновой кислоты – «СМ» – позволяет увеличить степень наполнения полиэтиленовых композиций с обычных 10 – 20 масс. % до 50 – 60 масс. % и обеспечить им необходимый комплекс реологических и механических свойств. Установленный модифицирующий эффект влияния «СМ» для наполнителей различной химической природы (в частности, для гидроксидов алюминия и магния) позволяет изготавливать высоконаполненные, в том числе негорючие, композиции на их основе. Также в работе выработаны критерии отбора партий вторичного полиэтилена для переработки в высоконаполненную композицию по показателям: ПТР и относительное удлинение при разрыве. Установлено, что совместное использование сополимеров этилена (СЭВА-113) и смесового модификатора на основе стеарата кальция и стеариновой кислоты позволяет получать на основе ВПЭ сложнопрофильные изделия из высоконаполненных композиций на основе доступных отечественных компонентов с необходимыми механическими и технологическими

свойствами с низкой сырьевой себестоимостью и меньшими энергетическими затратами.

Достоверность результатов исследования обеспечивается большой выборкой экспериментальных исследований (4 – 5 параллельных образцов при проведении физико-механических и технологических испытаний), применением современных методов и оборудования, а также применением стандартизованных методик испытаний.

У оппонента нет принципиальных замечаний к диссертации. Можно отменить только некоторые недостатки:

1. Автор в работе делает предположение, что стеарат кальция взаимодействует со стеариновой кислотой. Эта гипотеза подтверждается данными, приведенными автором в литературном обзоре. Однако в ходе работы автор не установил, какую структуру имеет продукт взаимодействия стеарата кальция со стеариновой кислотой.

2. Недостаточное внимание уделено исследованию технологических характеристик. В первом разделе главы №3 измеряется только ПТР, кривые течения сняты только для композиций на основе вторичного полиэтилена.

3. В работе есть несколько критериев, позволяющих прогнозировать свойства получаемых композиций. Однако не выведен единый критерий, учитывающий и дисперсность наполнителя, и качество исходных компонентов, и их соотношение и прочие факторы, влияние которых описано в разделе 3.

4. В тексте литературного обзора и обсуждения результатов встречаются небольшие недочеты и опечатки, такие, как пропуск буквы в аббревиатуре (стр. 39); ссылка на справочное пособие 1978 года для указания, что в настоящее время реализованы не все возможности оптимизации состава и свойств композиций на основе полиэтилена и карбоната кальция (стр.40); или переход с аббревиатуры ПЭНД на ПЭВП (стр. 50).

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки работы, которую с уверенностью можно назвать законченным научным трудом, имеющим научную новизну и практическую значимость в области разработки полиолефиновых композиций.

Диссертационная работа Дудочкиной Е.А. «Закономерности формирования структурно-механических свойств высоконаполненных

полиолефиновых композиций» соответствует паспорту специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов» по формуле специальности: «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»; по области исследования: «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».

Научные положения апробированы на IX, XI, XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии, Москва, а также в программе «УМНИК». Основное содержание диссертации с достаточной полнотой отражено в 8 печатных публикациях, из которых 2 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК и 1 патенте.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Результаты работы могут быть полезны специалистам, работающим в области кабельной и строительной промышленности, а также для изготовления изделий малоответственного назначения. С работой следует ознакомить ООО «Полимерпласт», ООО «Группа Полипластик», ОКБ «Кабельной промышленности», НПО «Стеклопластик» и т.п.

В заключение можно сказать, что в диссертационной работе изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения в области разработки полимерных композиционных материалов, имеющие существенное значение для развития страны. Диссертация Дудочкиной Екатерины Александровны представляет собой самостоятельную завершённую научно-квалификационную работу, направленную на разработку высоконаполненных полиолефиновых композиций с

улучшенными механическими, в особенности деформационными, и технологическими характеристиками. Результаты исследования имеют огромное значение для создания методологических основ и практических подходов к разработке высоконаполненных полиолефиновых композиций.

По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа «Закономерности формирования структурно-механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций» соответствует 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 ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент

Научный сотрудник лаборатории №12

федерального государственного унитарного

предприятия «Всероссийский научно-исследовательский

институт авиационных материалов»,

кандидат химических наук

*Терехов*

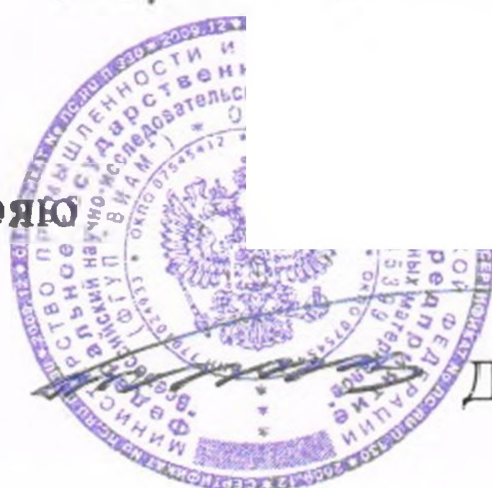
Иван Владимирович Терехов

*30.05.2019*

Подпись Терехова И.В. заверяю

ученый секретарь

ФГУП «ВИАМ»



Д.С. Свириденко

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»)

Почтовый адрес: 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17

Телефон: +7 499 261-89-32, моб.: +7 915 272 17 31

E-mail: [ivan.vl.terekhov@gmail.com](mailto:ivan.vl.terekhov@gmail.com)