

ОТЗЫВ

Официального оппонента 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»

Использование вторичного сырья в качестве новой ресурсной базы — одно из наиболее динамично развивающихся направлений переработки полимерных материалов в мире. Значительный интерес среди вторичных термопластичных полимеров занимает полиэтилен, что связано с ростом объема производства и потребления.

Разработка высоконаполненных полиолефиновых композиций с требуемым комплексом свойств, в том числе с особым поведением при горении, - важная и актуальная задача.

Настоящая диссертационная работа посвящена изучению закономерностей формирования структурно-механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций, в том числе с использованием вторичного полиэтилена, и созданию композиционных материалов с требуемым комплексом свойств.

Диссертация Дудочкиной Екатерины Александровны изложена на 154 страницах машинописного текста, иллюстрирована 42 таблицами и 63 рисунками. Работа состоит из введения, литературного обзора, главы «Объекты и методы исследования», главы «Результаты и их обсуждение», выводов, списка используемой литературы и приложений.

Во введении автор четко обосновывает актуальность темы диссертации, формулирует цель и задачи исследований, научную новизну и практическую значимость работы.

Первая глава представляет собой подробный обзор научно-технической литературы, посвященной способам создания высоконаполненных композиций на основе полиолефинов за счет введения полимеров-модификаторов и поверхностно-активных веществ, обеспечивающих повышение как механических, так и технологических характеристик композиций. Также рассмотрены проблемы, возникающие при использовании вторичных полимеров и композиций на их основе. Особое внимание уделено анализу использования жирных кислот и их солей в композиционных материалах.

Вторая глава представляет собой методическую часть, в которой подробно описаны объекты и методы исследования, представлены характеристики исходных компонентов (ПЭВД различных марок, сополимеров этилена различного химического строения, наполнителей) и модификаторов (поверхностно-активных веществ), способы получения композитов и образцов для испытания. Для получения композиций использовали лопастной смеситель СЛ-4 типа Бенбери и двухшнековый экструдер ZSC 25/44.

В методической части не приведены свойства вторичных полиэтиленов, автор указал характеристики уже в 3-ей главе при анализе свойств композиций на основе вторичного полиэтилена.

Достоверность полученных результатов определяется использованием комплекса стандартизованных и аттестованных методик физико-механических и технологических испытаний, а также различных современных и надежных методов структурных исследований материалов, таких как: ИК-Фурье спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), рентгеноструктурный (РСА) и рентгенофазовый (РФА) анализы.

В третьей главе приведены результаты исследований и их обсуждение. В первом разделе данной главы автор проводит исследование влияния сополимеров этилена на механические и технологические свойства наполненных полиолефинов. Установлено, что в наполненных композициях на основе смесей

полиолефинов в соотношении 90 масс.% ПЭНП: 10 масс. % сополимеров наблюдается значительное улучшение механических характеристик композиции. Однако технологические характеристики не изменяются или ухудшаются. Поэтому второй раздел экспериментальной части посвящен улучшению реологических свойств за счет введения поверхностно-активных веществ. В ходе исследований было обнаружено, что при введении стеарата кальция и стеариновой кислотой в соотношении 2:1 (3 масс.%) в состав наполненной мелом композиции на основе полиэтилена наблюдается увеличение относительного удлинения в 5 – 7 раз при одновременном улучшении технологических характеристик (ПТР и вязкости). Далее автор анализирует механизм данного эффекта и приходит к следующим выводам:

- при смешении стеарата кальция со стеариновой кислотой происходит их взаимодействие с образованием аддукта с собственной температурой и энтальпией плавления и с оригинальной кристаллической структурой;
- модифицирующие добавки оказывают положительное влияние на диспергирование наполнителей, и как следствие, на механические и технологические свойства наполненных полиолефинов;

Автор связывает улучшение комплекса свойств наполненных композиций с эффектом гидрофобизации наполнителя и с аморфизацией полимерной матрицы.

Установлено, что экстремальный характер изменения относительного удлинения композиций от содержания модификатора обусловлен, с одной стороны, модификацией поверхности наполнителя, что доказывается смещением максимума зависимости в сторону больших содержаний модификатора с ростом дисперсности мела, а с другой – выделением избыточного количества модификатора в полимерную матрицу, вызывающего ухудшение ее свойств. Автором отмечено влияние способа ввода добавки на свойства наполненных композиций и рекомендовано использовать сплав компонентов или их концентрат в полиэтилене.

В четвертом разделе исследована возможность замены первичного полиэтилена на вторичных ПЭ (ВПЭ). Выработаны критерии отбора партий ВПЭ

по показателям: ПТР (не менее 4 г/10 мин) и относительное удлинение (не менее 400 %).

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.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые обнаружен эффект взаимодействия стеарата кальция со стеариновой кислотой с образованием аддукта состава CaSt_2 : St = 2:1 (масс.) с индивидуальной температурой и энтальпией плавления и оригинальной кристаллической структурой, который способен выполнять функцию смесового модификатора (далее «СМ») механических и технологических свойств наполненных полиолефиновых композиций.

2. Впервые показано, что при введении 3 масс. % «СМ» на основе стеарата кальция со стеариновой кислотой в соотношении CaSt_2 : St = 2:1 (масс.) наблюдается эффект резкого (в 5 – 10 раз) увеличения относительного удлинения наполненных полиолефиновых композиций.

3. 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 заключается в следующем:

1. Использование модификатора 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 требуемый комплекс реологических и механических свойств.

2. Установленный модифицирующий эффект влияния «СМ» для наполнителей различной химической природы (в частности, для гидроксидов

алюминия и магния) позволяет изготавливать высоконаполненные, в том числе с особым поведением при горении с требуемым комплексом свойств, композиции на их основе.

3. Предложены критерии (ПТР и относительное удлинение при разрыве) использования в качестве полимерной матрицы для высоконаполненных композиций по показателям.

4. Совместное использование сополимеров этилена (СЭВА-113) и смесового модификатора на основе стеарата кальция и стеариновой кислоты позволяет получать сложнопрофильные изделия из высоконаполненных композиций на основе ВПЭ с требуемыми механическими и технологическими свойствами с низкой сырьевой себестоимостью и меньшими энергетическими затратами.

По диссертационной работе следует сделать некоторые замечания:

1. Раздел 3.1 «Закономерности влияния сополимеров этилена на структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций».

Компоненты исследуемых полимерных смесей термодинамически несовместимы и полимер-модификатор находится в дисперсной фазе, от формы, размеров, содержания частиц которой и их распределения в полимерной матрице, зависят как технологические, так и физико-механические свойства.

В диссертации не приведены данные, на основании которых обоснован выбор полимеров модификаторов, позволяющий корректно проводить сравнение композиций, как наполненных, так и ненаполненных.

В работе показано повышение механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций за счет введения 10 масс.% полимера модификатора. Однако не изучено влияние содержания полимера модификатора на структуру, и как следствие,

на механические и технологические свойства ненаполненных и наполненных композиций, то есть не обосновано содержание 10 масс.% полимера модификатора в композициях как оптимальное.

Рис.3.3 Корреляционная зависимость между энтальпиями плавления полимеров в исходных и наполненных композициях: уравнение $y = 0,4926x - 0,1407$ не соответствует графику.

Рис.3.5 Корреляционная зависимость между значениями энтальпий плавления наполненных модифицированных композиций (ПЭ-108, 10 масс.% сополимеров, мел-50 масс.%) и сополимеров-модификаторов: уточните точность определения энтальпии плавления.

2. В реальных технологических процессах получения смесей полимеров и композиций на их основе морфология их структуры, граница раздела фаз формируются при воздействии переменных скоростных и температурно-временных параметров, что существенно влияет на структуру и свойства полимерных материалов. В работе практически отсутствуют технологические параметры получения композиций. В диссертации в разделе 2.2: « Полимерные наполненные композиции получали путем смешения компонентов в лопастном смесителе СЛ-4 типа Бенбери при температуре 165-170°C в течение 40-50 минут».

В диссертации отсутствует описание технологии получения композиций с использованием двухшнекового экструдера и двух боковых двухшнековых питателей (приложение А): как вводили наполнитель? Рис. 2А: подпись под рисунком не соответствует содержанию.

Следует отметить, что при получении композиций с гидроксидами магния и алюминия время и температура смешения лимитированы, и как правило, используется специальное оборудование. Автором не уделено должное внимание изучению влияния технологических параметров смешения на механические и технологические свойства композиций.

3. Поясните как увеличение молекулярной массы (объединенный показатель $M / \Delta H_{\text{комн}}$) полимера модификатора будет влиять на размер и распределение наполнителей в полимерной матрице.

4. Уточнить достоверность вывода по таблице 3.13: влияние способа ввода модифицирующих добавок на механические свойства композиции ПЭ-108 (50 масс.% мела).

5. Для модификации наполненных композиций в качестве оптимального содержания СМ выбрано 3 масс.% (рис.3.9). На основании каких исследований сделан этот вывод?

6. В диссертации отсутствует описание методики (технологии) получения сплава стеарата кальция и стеариновой кислоты.

7. Поясните причину различия $T_{пл}$ и ΔH плавления стеарата кальция и стеариновой кислоты различных производителей.

8. Табл.3.9 «Доля аморфной фазы и межплоскостные расстояния в полиэтиленовых композициях»: уточните точность определения доли аморфной фазы.

9. Табл.3.15: уточните причину полученных результатов.

Приведенные выше замечания не меняют общего положительного впечатления от работы.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 8 печатных публикациях, из которых 2 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК, 1 патент и 1 методическое пособие. Результаты диссертации также представлены на IX, XI, XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013», «МКХТ-2015», «МКХТ-2017», Москва, а также в программе «УМНИК».

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Результаты работы могут быть полезны специалистам, работающим в области создания композиционных материалов на основе термопластов. С работой следует ознакомить ВНИИКП, ОКБ «Кабельной промышленности», НПО «Стеклопластик», АО «МИПП-НПО «Пластик».

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.

Диссертация Дудочкиной Екатерины Александровны является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой, в которой разработаны высоконаполненные полиолефиновые композиции с улучшенными

комплексом свойств, а также определены критерии выбора полимеров-модификаторов и вторичного полиэтилена в составе высоконаполненных композиций. Работа содержит научно обоснованные технические и технологические решения в области разработки композиционных материалов на основе полиолефинов. Диссертация отвечает требованиям п.п.9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года, № 842.

Автор диссертационной работы, Дудочкина Екатерина Александровна, достойна присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент, д.т.н.,
временный генеральный директор
Акционерного общества
«Институт пластмасс им.
(специальность 05.17.06)

Петрова»



Т.И. Андреева

[Handwritten signature]
28.05.18

111024, г. Москва, Перовский проезд, 35
E-Mail: andplastik@mail.ru,
тел.: +7 (903) 741-11-45

Подпись Андреевой Татьяны Ивановны ЗАВЕРЯЮ: _____

[Handwritten signature]

Начальник отдела кадров

Акционерного общества «Институт Пластмасс им. Б.С. Петрова» Шлык Екатерина Борисовна.
111024, г. Москва, Перовский проезд, 35

E-Mail: info@instplast.ru,

тел.: +7 (495) 600-06-00

