

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н.

Ульянова»,

доктор экономических наук,

профессор

Кадышев Е.Н.



«15» 11 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова» на диссертационную работу Перелыгиной Регины Андреевны на тему «Модификация полиолефинов нефтеполимерными смолами полифункционального действия», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

1. Актуальность диссертационной работы.

Модификация полиолефинов с целью придания им заданных свойств для создания композиционных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками является одним из активно развивающихся направлений. Как правило, добавка определенного модификатора, носит монофункциональный характер и поэтому для придания полимерному композиционному материалу комплекса полезных свойств, необходимы несколько модификаторов. Разработка модификаторов полифункционального действия проводится в рамках решения конкретных технологических проблем и носит ограниченный характер. В ряде научных исследований, проводимых в последнее годы, отмечается положительное влияние некоторых нефтеполимерных смол (НПС) на физико-механические и оптические свойства полиолефиновых композиций, а также на их паро- и газопроницаемость. В

настоящее время на рынке представлено большое многообразие смол, они применяются, в частности, при производстве клеев, скотчей и липких лент, в лакокрасочной промышленности при замене олифы, в качестве мягчителей каучуковых и резиновых композиций, в качестве адгезионных добавок в составе дорожной разметки и т.д.

В связи с этим диссертационная работа Перелыгиной Р.А., в которой представлены результаты исследований возможности применения широкого ряда НПС разных классов в качестве модификаторов полиолефинов и их влияния на поверхностно-энергетические, физико-механические, термоокислительные и адгезионные свойства получаемых композиций является актуальной.

2. Новизна исследования и полученных результатов заключается в следующем:

- *показано*, что введение НПС марок С₅₋₉ и 2353 в полимерные композиции на основе ПЭВД и СЭВА оказывает термостабилизирующее влияние на процессы их окисления;

- *установлено*, что данный механизм стабилизации связан с наличием протонов, входящих в состав структурных фрагментов НПС и способных тормозить термоокислительную деструкцию на стадии обрыва цепи;

- *доказано с использованием анализа результатов термоокисления композиций на основе ПЭВД и СЭВА*, что введение НПС С₅₋₉ и 2353 (при содержании 5%) в полимерные композиции усиливает и продлевает антиокислительное действие Ирганокса 1010;

- *выявлено усиление адгезионного взаимодействия при модифицировании СЭВА НПС со сталью (оцененного методом катодного отслаивания)*, происходящего одновременно с возрастанием кислотно-основных характеристик модифицированного адгезива - приведенного параметра кислотности и кислотно-основной составляющей работы адгезии.

3. Значимость для науки и практики полученных автором диссертации результатов.

С практической точки зрения важными результатам представленной к защите диссертационной работы являются определенные соискателем поверхностно-энергетические и кислотно-основные характеристики 17-ти НПС, которые носят справочный характер и могут быть использованы при направленной модификации свойств полиолефинов. Установлено, что модификация НПС композиций на основе СЭВА приводит к повышению кислотных свойств их поверхности (до 5,5-6 раз в случае НПС 2353, 3247-9, марка В). Это является очень важным при использовании модифицированного полимера с другими материалами. К практически значимым результатам диссертации Перелыгиной Р.А. относится также выполненная ею комплексная оценка различными методами термодинамическая несовместимость НПС и исследуемых полиолефинов. Установлен ряд НПС (марок 2353, С₅₋₉, БР-1 и С₅ ТНХК), обладающих полифункциональным модифицирующим действием на СЭВА (улучшающих термоокислительные, физико-механические и адгезионные свойств). Результаты работы могут быть использованы при производстве композиционных материалов, обладающие повышенными адгезионными и физико-механическими свойствами, в качестве адгезионного подклеивающего слоя в покрытиях антикоррозионного и декоративного назначения.

4. Оценка содержания диссертации.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитированной литературы (170 наименования). Материалы диссертации изложены на 142 страницах машинописного текста, включают 41 рисунок, 22 таблицы.

Во *введении* показана актуальность и степень разработанности выбранной темы диссертации; сформулированы цель и задачи работы; обозначены объекты, методы исследования; отмечены соответствие

представленной работы паспорту специальности 2.6.11; достоверность полученных результатов; представлены научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, а также основные положения, выносимые на защиту; охарактеризован личный вклад автора и его публикационная активность.

В *главе 1* представлен обзор научной литературы по теме диссертационной работы. Рассмотрены виды модификации полиолефинов добавками комплексного действия, приведена классификация различных смол и перечислены существующие виды НПС. Рассмотрены способы усиления межфазного взаимодействия при модификации полимеров. На основании анализа публикаций по применению полифункциональных модификаторов для полимеров был сделан вывод, что различные смолы успешно применяются в качестве модификаторов для некоторых полиолефинов, однако их полифункциональность исследована недостаточно. Проведенный информационный анализ позволил автору обосновать актуальность исследования нефтеполимерных смол в качестве комплексных добавок, т.к. нефтеполимерные смолы, благодаря многообразию их видов и наличию различных функциональных групп, могут играть положительную роль в реализации межфазных взаимодействий при создании полимерных композиционных материалов

В *главе 2* приведены объекты перечислены объекты и методы исследования. В качестве полиолефинов применялись ПЭВД марки 15303-003 (без антиоксиданта) и СЭВА марки 11306-075. В качестве модификаторов исследовались 17 НПС, в том числе алифатические, ароматические и дициклопентадиеновые. В ходе проведения исследований автором использованы современные методы исследования, такие как: ядерный магнитный резонанс на протонах (^1H ЯМР), инфракрасная спектроскопия в сочетании с методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО), термогравиметрия (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), динамический механический анализ

(ДМА). Применены стандартные методы определения и ГОСТированные методики изучения физико-механических характеристик исследованных материалов.

В 3 главе представлены результаты работы и их обсуждение.

На первом этапе было проведено исследование по Определению состава нефтеполимерных смол методом ЯМР. Показано, что смолы характеризуются большим разнообразием составов. Далее исследовались кислотные и основные свойства НПС. Установлено, что большинству исследованных НПС присуща преимущественная кислотность поверхности.

Модифицирующее воздействие 17 НПС было оценено на примере СЭВА. Полиэтиленовые композиции представлены в работе выборочно. Установлено, что добавление НПС в исследованные полиолефиновые композиции изменяет поверхностно-энергетические и кислотно-основные характеристики последних. Большинство исследованных марок НПС способствуют повышению функциональной активности поверхности композиционных материалов на основе СЭВА, возрастанию кислотно-основной составляющей и параметра кислотности D.

В работе проведена оценка термодинамической совместимости исследованных полиолефинов и нефтеполимерных смол. Установлено, что композиции на основе ПЭВД и СЭВА с добавлением НПС в количестве 5% масс. при комнатных температурах термодинамически несовместимы друг в друге.

В главе 3 разделе 3.6 приведены результаты исследований физико-механических свойства композиций, модифицированных НПС. Установлено, что наилучшими модификаторами для усиления физико-механических свойств композиционных полимерных материалов на основе СЭВА, являются НПС С₅₋₉, БР-1, БР-1 МАН и 2353.

В работе (глава 3 раздел 3.7) изучены закономерности, описывающими термостабилизирующие способности НПС. На примере нефтеполимерных смол НПС C₅₋₉ и НПС 2353 показано, что благодаря ароматическому и циклическому строению НПС 2353 содержит больше ароматических, метильных и метиленовых в α -положении к бензольному кольцу и метиновых парафинов и нафтенов, которые при присоединении к макрорадикалам образуют малоактивные, подавляя протекание термоокислительных процессов на стадии обрыва цепи. Доказано, что НПС 2353 по сравнению с НПС C₅₋₉ является более эффективным термостабилизатором.

Одной из интересных частей работы является исследование адгезионных свойств композиций, модифицированных НПС. В работе (глава 3 раздел 3.8) было показано на основе двух независимых методов, позволяющих судить об адгезионном взаимодействии смолосодержащих композиций на основе СЭВА со сталью, что оптимальное значение концентрации смол – 5%, т.к. именно при данной концентрации смолосодержащие композиции демонстрируют лучшую адгезионную прочность.

Заключительным этапом работы (глава 3 раздел 3.9) стал анализ полифункционального действия нефтеполимерных смол на исследуемые полиолефины. Установлен ряд смол, обладающих наилучшими модифицирующими свойствами; наивысшей полифункциональностью обладает НПС 2353, она проявляет работоспособность по отношению как к ПЭВД, так и к СЭВА.

В *Заключении* диссертации сформулированы основные выводы, обобщающие результаты проведенного исследования. Указаны перспективы развития данного направления исследования.

Таким образом, диссертационная работа Перелыгиной Р.А. выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне и представляет собой целенаправленное и законченное исследование.

5. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений. Достоверность полученных результатов подтверждается данными современных методов исследования, таких ЯМР¹H спектроскопия, инфракрасная спектроскопия в сочетании с методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, динамический механический анализ. Сформулированные в работе выводы соответствуют полученным результатам. Научная обоснованность результатов диссертации обеспечена соотнесением полученных экспериментальных результатов с данными, опубликованными в открытой печати, разносторонностью и обширностью экспериментального исследования.

6. Замечания и вопросы по диссертационной работе.

1. Автором исследовано 17 нефтеполимерных смол. Желательно было бы разбить их на группы, согласно классификации, проведенной в Главе 1.

2. Методы кислотно-основной теории, используемые в работе, основаны на различающихся уравнениях, возможно ли сравнение результатов, полученных данными методами?

3. Желательно было бы провести микроскопические исследования (например, атомной силовой микроскопией), позволяющие понять, в каком виде НПС присутствуют в композиционных материалах. Каков размер частиц смолы в полимерной матрице?

4. Инструментальные методы исследования (ИК, ДТА) проводились не для каждой смолы, а выборочно. Чем обусловлен выбор той или иной смолы для определенного исследования?

5. Если НПС, как пишет соискатель, термодинамически несовместимы с исследуемыми полиолефинами, какова природа их межфазного взаимодействия между собой, за счет которого возрастают, например, физико-механические свойства (разрывная прочность)?

6. В разделе 2 не для всех используемых полимеров приведены ГОСТы или ТУ, требованиям которых они должны соответствовать.

7. В целом оформление диссертационной работы соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, опечатки, пропуски знаков препинания практически отсутствуют, однако при этом имеют место неточности в оформлении текста (с. 31, с. 46, с. 53).

Указанные выше замечания не снижают общего положительного впечатления от работы.

7. **Аннотация** и научные публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

8. **Полученные в диссертации новые экспериментальные данные представлены в 20 научных публикациях**, в том числе в 9 статьях, из них 7, входящие в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ (К1,К2) для размещения материалов диссертаций, 2 статьи, индексируемых в международной системе Scopus (Q1,Q2) , 11 тезисах докладов международных, всероссийских и региональных конференций.

9. **Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным в Положении о порядке присуждения ученых степеней.**

Выполненная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов по пунктам 2 и 6.

Диссертационная работа Перелыгиной Р.А. представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, в котором **решена важная научно-практическая задача** выбора и использования в качестве модификаторов полифункционального действия для полиолефинов НПС, в том числе в качестве термостабилизаторов длительного действия. По своей актуальности, уровню выполнения, объему, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа **соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней»**, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842

от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), а её автор, Перелыгина Регина Андреевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений (протокол № 05 от «15» ноября 2024 года).

Отзыв составили:

Доцент кафедры физической химии и
высокомолекулярных соединений,
кандидат химических наук (02.00.06 –
Высокомолекулярные соединения), доцент




Данилов Владимир Александрович

Доцент кафедры физической химии и
высокомолекулярных соединений,
кандидат химических наук (05.17.06 –
Технология переработки полимеров и
композитов), доцент



Кузьмин Михаил Владимирович

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», 428015, Чувашская Республика, г. Чебоксары, Московский пр-т, д. 15. Тел.: +7 (8352) 58-30-36, факс: +7 (8352) 45-02-79, e-mail: office@chuvsu.ru; Web-сайт: www.chuvsu.ru



Вход. № 05-8201
« 22 » 11 2024 г.
подпись 