

Заключение диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета 11 декабря 2024 г. № 27

О присуждении Перелыгиной Регине Андреевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Модификация полиолефинов нефтеполимерными смолами полифункционального действия» по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов принята к защите 09.10.2024 г. (протокол заседания № 23) диссертационным советом 24.2.312.09, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68, приказ Минобрнауки России о создании совета №1351/нк от 24.10.2022).

Соискатель Перелыгина Регина Андреевна, 02 апреля 1997 года рождения, в 2018 году окончила магистратуру ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», в 2024 году окончила аспирантуру очной формы обучения ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», работает ассистентом на кафедре физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре физики и кафедре технологии пластических масс ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Минобрнауки России.

Научный руководитель - доктор химических наук, доцент, Старостина Ирина Алексеевна, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра физики, профессор.

Официальные оппоненты:

Малышева Галина Владленовна, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», кафедра ракетно-космические композитные конструкции, профессор;

Кейбал Наталья Александровна, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», Волжский политехнический институт (филиал), кафедра химическая технология полимеров и промышленная экология, заведующий кафедрой;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», г. Чебоксары, в своем положительном отзыве, подписанном Даниловым Владимиром Александровичем, кандидатом химических наук, доцентом, доцентом кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений и Кузьминым Михаилом Владимировичем, кандидатом химических наук, доцентом, доцентом кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений, указала, что диссертация Перелыгиной Р.А. «Модификация полиолефинов нефтеполимерными смолами полифункционального действия», является самостоятельным, законченным научно-квалификационным исследованием, в котором решена важная научно-практическая задача выбора и использования нефтеполимерных смол в качестве модификаторов полифункционального действия для полиолефинов, 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, Перельгина Регина Андреевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, все по теме диссертации, общим объемом 5,09 печ. л. (личный вклад соискателя 80%), из них 7 статей в рецензируемых научных изданиях из списка, рекомендованного ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 2 статьи в изданиях, входящих в базу данных Web of Science, 11 тезисов докладов в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций.

В работах соискателя приведены результаты по исследованию модификации полиолефинов нефтеполимерными смолами различного строения. В работах представлены данные по поверхностно-энергетическим, физико-механическим, термостабилизационным и адгезионным свойствам полимерных композитов, модифицированных нефтеполимерными смолами различного состава.

Диссертация не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем ученой степени работах. В диссертационной работе отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора или источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных соискателем в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Composite Materials Based on Polyolefins With New Petroleum Resins / E. Kraus, L. Orf, **R. Perelygina** [et. al] // Polymer Engineering & Science – 2018. – V. 58. – P. 2288-2292. (Q2) <https://doi.org/10.1002/pen.24849>

2. The Influence of Petroleum Polymer Resin on Thermal Oxidation of High-Density Polyethylene /R.A. Perelygina, I. A. Starostina, A.I. Zagidullin [et. al] // Polymer Science, Series D – 2023. – V. 16 – P. 377-380. (Q3) DOI

10.1134/s1995421223020302. [Влияние нефтеполимерной смолы на термоокисление полиэтилена высокого давления / Р. А. Перелыгина, И. А. Старостина, А. И. Загидуллин [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2022. – № 8. – С. 14- 19.]

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: к.х.н., доцента **Смотриной Т.В.**, доцента кафедры химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Марийский государственный университет» (г. Йошкар-Ола); д.т.н., профессора **Галимова Э.Р.**, заведующего кафедрой материаловедения, сварки и производственной безопасности, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ» (г. Казань); к.т.н. доцента **Гайдадина А.Н.**, доцента кафедры химии и технологии переработки эластомеров, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (г. Волгоград); к.т.н., доцента **Касперович О.М.**, доцента кафедры полимерных композиционных материалов, Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (г. Минск); д.т.н., профессора **Глухих В.В.**, профессора кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет» (г. Екатеринбург).

Все отзывы положительные. В отзывах отмечено, что результаты работы Перелыгиной Р.А. имеют практическую значимость. Представленные в автореферате результаты, связанные с модифицированием нефтеполимерными смолами полиолефинов на основе полиэтилена высокого давления и сополимера этилена с винилацетатом, позволили выявить, что добавление нефтеполимерных смол в композиции изменяет поверхностно-энергетические и кислотно-основные характеристики последних, а также провести их дифференциацию по влиянию, в том числе полифункциональному, на свойства и эксплуатационные характеристики композитов (физико-механических: напряжение при растяжении, относительное удлинение, динамический модуль Юнга; термостабилизационных и адгезионных).

В качестве основных вопросов и замечаний по содержанию автореферата отмечено:

1. Не понятно по какому принципу выбирались модификаторы для оценки их влияния на свойства полимерных композиций. Например, расчет компонентов и параметров свободной поверхностной энергии (табл. 1, С. 6) для композиций на основе СЭВА приведен для всех 17 изученных НПС, а на основе ПЭВД – только для шести; оценка модуля упругости (табл. 2, С. 7) приведена для полиолефиновых композиций только с 4-мя НПС; данные по тепловому эффекту термоокислительной деструкции (С. 8) приведены только для композиций с СЭВА и с несколько отличающимся от табл. 2 набором модификаторов. Подобная тенденция прослеживается по всему тексту автореферата, что не позволяет дать объективную оценку приведенным в табл. 5, С. 14 результатам по полифункциональному влиянию НПС на свойства композитов. (Смотрина Т.В.)

2. 1) Соискатель не провел определение молекулярной массы исследованных НПС. Данная характеристика может сказываться на физико-механических свойствах. 2) Графики рисунков 4 и 5 имеют значительный разброс экспериментальных точек. Чем вызван такой разброс? (Бондалетов В.Г.)

3. 1) В экспериментальной части автореферата соискатель говорит о трех методиках определения компонентов и параметров свободной поверхностной энергии, а результаты представляет только для двух методик (таблица 2). 2) В разделе автореферата «Влияние НПС на термическое поведение полиолефинов» автор достаточно подробно описывает интенсивности полос ИК-спектров композиций, а сами спектры в виде рисунков, к сожалению, отсутствуют. (Галимов Э.Р.)

4. 1) Представляется целесообразным проведение оценки совместимости по строению макромолекулы, например, с помощью квантово-химических прогнозов и вкладов функциональных групп. 2) Необходимо привести обобщающие закономерности поведения композиций с учетом исследуемых полимеров и НПС, не акцентируя внимание только на парном взаимодействии. 3) Желательно избегать неоднозначной терминологии. Например, протоны присутствуют в структуре любого химического элемента. Связывать их наличие с термостабилизирующим влиянием или иными наблюдаемыми параметрами некорректно. (Гайдадин А.Н.)

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации, компетенцией в вопросах, имеющих отношение к теме работы, а также способностью профессиональной оценки научно-практической значимости диссертационного исследования.

Ведущая организация известна своими достижениями в области лакокрасочных материалов различного назначения, полиуретановых эластомеров, координационных соединений, элементоорганических материалов, а также многих других областях, относящихся, в том числе к модификации полимеров. Исследования в данной области отражены в публикациях ученых ведущей организации (В.А. Игнатьев, В.А. Данилов, М.В. Кузьмин, О.А. Колямшин, Г.К. Гарипова, Л.Г. Рогожина, В.Л. Семенов, Р.И. Александров и др.) в российских изданиях и международных изданиях (Все материалы. Энциклопедический справочник, Бутлеровские сообщения, Лакокрасочные материалы и их применение, Russian Journal of General Chemistry, Polymer Science. Series D, Russian Journal of Organic Chemistry). Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные лично соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:

установлено, что добавление нефтеполимерных смол (НПС) в композиции на основе ПЭВД и СЭВА изменяет поверхностно-энергетические и кислотно-основные характеристики последних, при этом модифицирование СЭВА исследованными НПС во всех случаях повышает кислотность поверхности (до 5,5-6 раз для НПС 2353, 3247-9, марка В);

доказано, что нефтеполимерные смолы марок С₅₋₉ и 2353 (при содержании 5%) оказывают стабилизирующее действие при термоокислении полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА), обусловленное наличием ароматических структурных фрагментов в составе НПС, способных тормозить термоокислительную деструкцию путем обрыва цепи термоокисления;

показана корреляция напряжения при растяжении с приведенным параметром кислотности модифицированного смолой СЭВА, указывающая на

возрастание напряжения при растяжении сополимера этилена с винилацетатом при добавлении 5% нефтеполимерных смол в 1,2-1,8 раза на примере марок С₅₋₉, 3247-7, БР-1, С5 ТНХК, БР-1 МАН, Шинпласт, 2353, Марка В, Марка Б НК НХФХ, 6390 МА, R1100S, C200S, Эскорец 1304.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получены новые справочные данные по поверхностно-энергетическим и кислотно-основным характеристикам НПС различной структуры, которые могут быть использованы при направленном модифицировании свойств полиолефинов;

выявлена способность НПС, содержащих в своем составе олефиновые фрагменты, повышать кислотные свойства поверхности композиций на основе СЭВА, что может способствовать усилению специфических взаимодействий модифицированного полимера с металлическими поверхностями.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определены перспективы использования нефтеполимерных смол, обладающих полифункциональным модифицирующим действием в СЭВА-композициях, улучшающие одновременно ряд эксплуатационных характеристик (условное напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве, динамический модуль Юнга; термостабильность, адгезию к металлической подложке Ст3);

разработаны композиционные материалы на основе СЭВА, модифицированного нефтеполимерными смолами, имеющими в своем составе ароматические, нафтенные фрагменты, которые могут быть использованы в качестве адгезионного подклеивающего слоя в покрытиях антикоррозионного и декоративного назначения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что работа выполнена на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне, результаты основаны на большом массиве экспериментальных данных, полученных с использованием современного оборудования и аналитических методов исследования.

Теория базируется на выявленных ранее закономерностях по тематике исследования, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по направлению диссертационной работы.

Идея базируется на анализе литературных данных, связанных с применением НПС в качестве модификаторов полиолефинов.

Использованы современные методы анализа, такие как ИК МНПВО- и ^1H ЯМР- спектроскопия, термогравиметрический анализ, динамический механический анализ, а также стандартизованные методы физико-механических испытаний.

Выводы обоснованы, полученные результаты являются воспроизводимыми, согласуются между собой и не противоречат литературным данным.

Личный вклад соискателя состоял в сборе и анализе литературных данных, подготовке образцов для исследований их свойств, проведении исследований и анализе полученных результатов, подготовке публикаций.

Соискатель ответил на прозвучавшие в ходе заседания замечания и вопросы, привел собственную аргументацию. С рядом высказанных замечаний соискатель согласился.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы специалистами профильных научно-исследовательских институтов и ВУЗов, в частности, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана», ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», ФГАОУ ВО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, а также на промышленных предприятиях, выпускающих полимерную продукцию (ООО «МПП» ПАО «Нижекамскнефтехим», ПАО «СИБУР Холдинг»).

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов: п.п. 2,6.

Диссертационным советом сделан вывод, что диссертация Перелыгиной Р.А. соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК

Минобрнауки России (постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции), является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научно-прикладная задача в области модификации полиолефинов нефтеполимерными смолами полифункционального действия, позволяющая создавать полимерные композиционные материалы на основе полиолефинов с улучшенными физико-механическими, термостабилизационными и адгезионными свойствами.

На заседании 11.12.2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Перельгиной Регине Андреевне ученую степень кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов за решение задачи по модификации полиолефинов нефтеполимерными смолами полифункционального действия, улучшающих комплекс ценных эксплуатационных свойств полимерных материалов (физико-механических, термостабилизационных, адгезионных) одновременно.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 4 доктора наук по специальности, рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 18, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного
совета 24.2.312.09

Вольфсон Светослав Исаакович

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.2.312.09

Каримова Лилана Катифьяновна

11 декабря 2024 г.