

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Гостева Сергея Сергеевича

«Реакторные полимерные композиции сверхвысокомолекулярного полиэтилена с низкомолекулярным полиэтиленом высокой плотности: синтез на металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторах, морфология, свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 –
Высокомолекулярные соединения

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является чрезвычайно перспективным материалом, который находит свое применение во многих отраслях промышленности. Высокая ударная прочность, изностойкость, трещиностойкость, превосходная химическая стойкость обеспечивают широкое использование СВМПЭ в качестве движущихся частей станков, подшипников, шестерен, искусственных суставов, тросов на кораблях и разных футировок на транспорте. Однако проблема его переработки, а именно высокая вязкость расплава, делает актуальной задачу поиска полимер-полимерных композиций на основе ПЭ, обладающих приемлемыми показателями текучести. Поэтому актуальность диссертационной работы Гостева С.С., посвященная решению этой задачи не вызывает вопросов.

В работе получены композиции на основе СВМПЭ и низкомолекулярного ПЭВП (НМПЭ) с различной молекулярной массой. Были применены реакторные методы синтеза композиций, включающие двухстадийную последовательную полимеризацию этилена на цирконоценовом катализаторе и одностадийную полимеризацию на бинарной каталитической системе. Исследование и сравнение свойств композиций СВМПЭ/НМПЭ позволило выявить их связь с молекулярной массой, физико-механическими свойствами и содержанием низкомолекулярной фракции. Таким образом научная и практическая значимость работы не вызывает сомнений.

Работа является завершенным исследованием, соответствующим названию и поставленной цели. Диссертация состоит из введения, 5 глав и списка цитируемой литературы, включающего 191 ссылку, изложена на 141 странице, включает 42 рисунка и 16 таблиц.

Первая глава посвящена обзору литературы, касающейся катализаторов разного типа для получения СВМПЭ. Рассматриваются сведения об особенностях морфологии этого полиолефина, во многом определяющей его свойства и области применения. Анализируются методы модификации СВМПЭ для создания композиций на его основе с

улучшенными свойствами. Выявлены преимущества и недостатки этих методов, сформулирована эффективность реакторных методов для введения модифицирующих полиолефиновых фракций в матрицу СВМПЭ с высокой вязкостью расплава.

В Главе 2 (экспериментальная часть) достаточно полно представлены методики получения и исследования свойств синтезированных материалов.

Глава 3 посвящена исследованиям, касающихся особенностей двухстадийной последовательной полимеризации этилена на цирконоценовом катализаторе $\text{rac-Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. На основании данных по одностадийной полимеризации этилена при различных температурах и физико-механических свойств образующегося ПЭВП выбраны условия каждой из стадий двухстадийного процесса. Для получения реакторных композиций (РК) на основе СВМПЭ с $M_w = 1000$ кг/моль и ПЭВП с $M_w = 160$ кг/моль (ПЭ-160) предложены две схемы двухстадийного процесса, которые различались последовательностью введения фракций в РК. Высказано предположение о различиях в равномерности перемешивания фракций в композициях, полученных с применением этих двух схем. Это является важным фактором для создания композиций с высокими деформационно-прочностными свойствами. Равномерность перемешивания фракций демонстрировали композиции, полученные введением СВМПЭ в матрицу ПЭ-160, синтезированного на первой стадии процесса.

В Главе 4 описан комплекс исследований по получению РК на основе СВМПЭ и НМПЭ в одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе. Катализатор включал металлоценовую систему, использованную для получения СВМПЭ в двухстадийном реакторном процессе, и катализатор на основе (бис)иминопиридинового комплекса железа для формирования низкомолекулярной фракции ПЭВП с $M_w = 48$ кг/моль (ПЭ-48) и линейной структурой. В одностадийной полимеризации этилена получены полимерные композиции ПЭ-48/СВМПЭ с различной долей низкомолекулярной фракции. РК обладали широким бимодальным ММР с пиками, совпадающими с максимумами пиков для немодифицированного СВМПЭ и чистого ПЭ-48. По мнению автора одновременное формирование фракций СВМПЭ и ПЭ-48 в одностадийной полимеризации этилена обеспечивало их равномерное смешивание в суммарном полимерном продукте.

В Главе 5 диссертационной работы представлены данные по исследованию и сравнению комплекса физико-механических свойств синтезированных РК. Из анализа данных ДСК и РСА установлено, что введение в матрицу СВМПЭ со сравнительно низкой степенью кристалличности высококристаллических фракций низкомолекулярного ПЭВП происходит резкое увеличение содержания кристаллической фазы с отклонением от правила аддитивности, которое сопровождается модификацией кристаллической фазы.

Изменение толщины ламелей в кристаллической фазе материалов установлено с применением метода РСА в широких углах для композиций, включающих фракции ПЭ-48.

Синергетический эффект изменения степени кристалличности коррелирует с поведением РК в области малых деформаций. Обнаружено, что в зависимостях модуля накопления, определенного методом ДМА, и модуля растяжения от содержания фракций низкомолекулярного ПЭВП различной молекулярной массы имеет место увеличение этих характеристик с отклонением от правила аддитивности. Причем повышенная кристалличность ПЭ-48/СВМПЭ относительно композиций с ПЭ-160 обеспечивала более высокие значения динамического механического модуля этих композиций по сравнению с композициями на основе СВМПЭ и ПЭ-160.

В диссертационной работе изучены деформационные свойства и показатели текучести расплава синтезированных материалов в зависимости от молекулярной массы фракции, модифицирующей СВМПЭ, ее содержания и способа получения композиций. Установлено, что порядок формирования фракций в двухстадийных процессах получения композиций, приводящий, как показали данные по изучению морфологии частиц насцентных порошков материалов, к различиям в равномерности смешивания компонентов, оказывает влияние на их предельные деформационно-прочностные свойства. Для всех материалов наблюдали снижение прочностных свойств, однако композиции, полученные введением СВМПЭ в матрицу ПЭ-160 характеризовались более высокими величинами предела прочности при разрыве по сравнению с СВМПЭ/ПЭ-160. Причем ряд композиций ПЭ-160/СВМПЭ по прочности приближались к высокопрочному СВМПЭ. Обнаружено, что различия в порядке формирования фракций влияют и на пластические свойства указанных материалов. Композиции ПЭ-160/СВМПЭ обладали более высокими относительно СВМПЭ/ПЭ-160 с тем же содержанием ПЭ-160 величинами относительного удлинения при разрыве и в ряде случаев приближались и даже превосходили пластические свойства модифицирующего ПЭ-160.

В отличие от ПЭ-160, ПЭ-48 разрушался хрупко. Модификация СВМПЭ этим низкомолекулярным полимером приводила к снижению как прочностных, так и пластических свойств РК. Тем не менее, композиции ПЭ-48/СВМПЭ обладали достаточно высокими механическими свойствами.

В работе проанализировано влияние молекулярной массы и ПТР низкомолекулярных фракций реакторных композиций, а также равномерности смешения фракций на текучесть материалов. Установлено, что модификация СВМПЭ низкомолекулярным ПЭ-48 с ПТР, превышающим эту характеристику ПЭ-160, является наиболее эффективной. Композиции ПЭ-48/СВМПЭ текли при нагрузках 10 и 5 кг.

Композиции ПЭ-160/СВМПЭ с равномерным перемешиванием фракций, в отличие от СВМПЭ/ПЭ-160, также проявляли текучесть при нагрузке 10 кг. Получение композиций СВМПЭ, обладающих высокими механическими свойствами и способных к текучести, является важным результатом работы.

Выводы по диссертации полностью соответствуют поставленным задачам и выносимым на защиту положениям.

Конечно же, такая объемная и многоплановая работа не лишена недостатков. Кроме того, у оппонента появились замечания-вопросы и по поводу терминологии, и по поводу трактовки некоторых результатов.

Начнем с формальных замечаний,

1. В третьей главе при анализе используемых каталитических систем хотелось узнать мнение автора об активности этих катализаторов в сравнении с другими известными соединениями.
2. На странице 95 соискатель говорит о явном наличии двух видов фазовых переходов: γ -перехода в области -130 °С, связанного с движениями от 2 до 4 звеньев СН₂ цепей в аморфной фазе и α -релаксации. Конечно речь идет о релаксационных переходах. При этом автор анализирует зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры. Затем почему-то он начинает рассматривать температурную зависимость модуля потерь (рис.5.8.). В целом эта часть требует более качественного рассмотрения, хотя с практической точки зрения это и не очень важно.
3. При анализе механических свойств полученных композиций только для системы ПЭ-48/СВМПЭ приведены кривые растяжения. Хотелось бы увидеть полные кривые растяжения и для других систем, узнать характер деформации, истинные значения прочности и разрывной деформации. На рис. 5.17 было бы уместно нанести статистическую ошибку.
4. Важным подведением итогов работы является сравнение показателей текучести расплава синтезированных систем, определяющих их способность к переработке традиционными высокопроизводительными промышленными методами. Показано, что введение в СВМПЭ в качестве низкомолекулярной фракции ПЭВП, способного к пластической деформации, позволило достигнуть более высоких результатов по улучшению эксплуатационных и технологических свойств. Однако, на мой взгляд, здесь явно не хватает сравнения с известными коммерческими системами ПЭ.

Сделанные замечания не снижают высокого уровня работы, не ставят под сомнение основные результаты диссертационной работы и ее выводы. В работе содержится большое

количество новых и важных результатов, достоверность которых обеспечивается применением широкого набора методов для исследования структуры и свойств синтезированных полимерных композиций. По диссертационной работе опубликовано 5 статей, результаты неоднократно обсуждались на Российских конференциях с международным участием.

Диссертация Гостева С.С. является законченным научным исследованием. Результаты являются новыми и представляют научную и практическую значимость для создания полимерных материалов на основе СВМПЭ с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Автореферат диссертации адекватно отражает содержание работы и позволяет ознакомиться с основными исследованиями и выводами автора.

Диссертационная работа Гостева С.С. полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и другим требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор диссертации С.С. Гостев заслуживает присвоения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (02.00.06–Высокомолекулярные соединения), член-корр. РАН, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

20 ноября 2023 года

Чвалун Сергей Николаевич

Подпись С.Н. Чвалуна заверяю

Главный учёный секретарь
НИЦ «Курчатовский институт»

К.Е. Борисов

123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
Федеральное государственное бюджетное учреждение Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
тел.: +7 (499) 196–95–39, e-mail: Chvalun_SN@nrcki.ru