

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

Диссертационная работа С.С. Гостева посвящена созданию полимер-полимерных композиций сверхвысокомолекулярного полиэтилена с низкомолекулярным ПЭВП и изучению морфологии, деформационно-прочностных, динамических механических и реологических свойств полученных материалов в зависимости от способа получения.

СВМПЭ обладает низкой степенью кристалличности, а также высокой вязкостью расплава и не может быть переработан в изделия методами, обычно применяемыми для термопластов. В связи с появлением новых технологий и расширением сфер применения СВМПЭ возрастают и требования к изделиям из этого материала. Поэтому важной задачей является повышение как технологических, так и эксплуатационных свойств СВМПЭ, что и определяет актуальность данного исследования.

Цель работы заключалась в создании полимер-полимерных композиций сверхвысокомолекулярного полиэтилена в двухстадийном и одностадийном процессах полимеризации этилена на металлоценовом и пост-металлоценовом катализаторах, а также в установлении связи морфологии и комплекса свойств композиций с молекулярной массой, механическими свойствами и содержанием фракции полиэтилена с низкой молекулярной массой для направленного регулирования эксплуатационных и технологических характеристик материала.

Для достижения поставленной цели автором был предложен четкий план работы, включающий использование одно- и двухстадийных процессов полимеризации этилена и исследование различных свойств полученных

материалов, в том числе их динамический отклик и поведение в зависимости от температуры.

Построение диссертационной работы следует стандартному плану и включает следующие разделы - Введение, Обзор литературы, Экспериментальная часть, 3 главы описания полученных результатов и их обсуждение, Заключение, Выводы, Список сокращений и условных обозначений и Список литературы, содержащий 191 ссылку. Диссертация изложена на 141 странице текста, содержит 42 рисунков и 16 таблиц.

Во Введении кратко сформулированы актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описываются основные положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре рассмотрены катализаторы для получения СВМПЭ, способы переработки и области применения этого уникального полиолефина. Рассматриваются методы модификации свойств СВМПЭ, в том числе путем создания полимерных композиций на его основе. Особое внимание уделено методам введения в СВМПЭ модифицирующих полимерных фракций непосредственно в процессах каталитической полимеризации олефинов. На основе анализа литературных данных обоснован выбор объектов исследования и сформулированы задачи диссертационной работы. Литературный обзор заслуживает высокой оценки, он содержательный и написан хорошим языком; из него логично вытекает постановка диссертационной работы.

В экспериментальных частях достаточно подробно описаны методики подготовки исходных веществ, методики синтеза и получения композиций. Полученные материалы исследовали методами инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, а также динамического механического анализа. Широкое использование различных физических методов исследования является несомненным достоинством работы.

Основные результаты работы изложены в трех главах, посвященных получению реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и низкомолекулярного ПЭВП в двухстадийной последовательной полимеризации этилена (Глава 3), в одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе (Глава 4) и изучению влияния структуры низкомолекулярной фракции на морфологию, деформационно-прочностные и динамические механические свойства реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ (Глава 5). В двухстадийной последовательной полимеризации этилена использовались две схемы – в первой сначала синтезировали СВМПЭ, затем при повышении температуры образовывалась низкомолекулярная фракция; во второй схеме порядок формирования фракций был обратный. В одностадийной полимеризации этилена использовался тандем-катализатор и обе фракции формировались одновременно. Исследовали молекулярно-массовое распределение полимера, которое в обоих случаях оказалось бимодальным, что указывает на наличие в материале двух различных фракций, низкомолекулярного ПЭ и СВМПЭ. Показано, что синтезированные материалы, сочетая свойства СВМПЭ и низкомолекулярных фракций, имеют высокие предельные деформационно-прочностные свойства, зависящие от содержания фракции НМПЭ и ее молекулярной массы.

Научная новизна работы С.С. Гостева несомненна. Она заключается в том, что впервые для получения полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ использованы «реакторные» методы, двухстадийная и одностадийная полимеризации этилена. Впервые комплексное исследование позволило установить связь между морфологией, деформационно-прочностными, динамическими механическими и реологическими свойствами реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и характеристиками фракции низкомолекулярного полиэтилена.

Практическая значимость работы заключается в том, что получены композиции СВМПЭ с НМПЭ, имеющие прочность, не уступающей прочности немодифицированного СВМПЭ, но превосходящие его по

величине модуля упругости, относительного удлинения при разрыве и показателю текучести расплава, что позволяет перерабатывать материал более высокопроизводительными методами.

Диссертационная работа С.С. Гостева носит междисциплинарный характер. Тема потребовала от диссертанта серьезного погружения в области полимеризации этилена на современных катализаторах и материаловедения. Значимость полученных результатов свидетельствует о трудоспособности диссертанта и его широком научном кругозоре.

Результаты работы С.С. Гостева опубликованы в 5 статьях, 2 из которых - в журналах второго квартиля; представлены на 4 российских и международных конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Таким образом, степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна не вызывают сомнений.

По работе можно сделать следующие замечания.

1. В литературном обзоре при обсуждении способов получения изделий из СВМПЭ следовало бы отразить современные методы его твердофазной переработки (см., например DOI: 10.1134/s0965545x22020067).
2. Надо отметить, что в работе не хватает данных о распределении полимерных частиц по размерам. Помимо оценки по фотографиям СЭМ, полезно было бы изучить распределение частиц полученных композиций по размерам другими методами.
3. В экспериментальной главе не указано происхождение формулы 2.2 для определения средневязкостной молекулярной массы полимеров.
4. В главе 5 значения степени кристалличности полимеров, определенные методами ДСК и РСА (Рис. 5.1 и Табл. 5.3) обсуждаются отдельно. Следовало бы провести сравнение результатов обоих методов.

5. Обсуждению динамических механических свойств композиций отведено 14 страниц в главе 5, в то же время в заключении к главе и выводах эти результаты не приводятся, хотя было бы полезно суммировать их вкратце.

Указанные замечания, однако, носят характер пожеланий и относятся к второстепенным деталям диссертационной работы; они не снижают высокую оценку работы в целом и не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация С.С. Гостева представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, в котором решены важные научные и практические задачи в области синтеза и свойств полимер-полимерных композиций сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям, а её автор, Гостев Сергей Сергеевич заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (1.4.7 - Высокомолекулярные соединения.), главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Шевченко Виталий Георгиевич

117393 Москва, ул. Профсоюзная, д. 70,

Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, лаборатория структуры полимеров

тел.: +7(495) 332-5881, e-mail: shev@ispm.ru

Подпись д.х.н. Шевченко Виталия Георгиевича заверяю

Ученый секретарь ИСПМ РАН,

к.х.н.

14 ноября 2023 года.



Гетманова Е.В.