

«УТВЕРЖДАЮ»
И.О. Директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
проблем химической физики
и медицинской химии
Российской академии наук

член-корр. РАН, д.ф.-м.н. И.В. Ломоносов

« 2 » ноября 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **Гостева Сергея Сергеевича** на тему:
**«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 Гостева Сергея Сергеевича является актуальной и плодотворной частью признанных многолетних фундаментальных систематических исследований, проводимых в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова (в настоящее время Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук), в области создания и исследования композиционных материалов, получаемых каталитическим полимеризационным наполнением реакторных смесей различными неорганическими и полимерными наполнителями.

Актуальность избранной темы

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – это особый вид полиэтилена, проявляющий превосходные механические свойства, такие как высокая прочность, стойкость к истиранию, ударопрочность, способность эксплуатации при крайне низких температурах, биосовместимость. Эти качества определяют повышенный промышленный и академический интерес к созданию, использованию и исследованию свойств этого материала и композиционных материалов на его основе. Характерной (неблагоприятной) особенностью СВМПЭ является большое количество межмолекулярных переплетений цепей в аморфной области полимера, ограничивающих подвижность при температурном воздействии, что ограничивает возможности его переработки в условиях “текучести” (экструзия, литье под давлением). Ключевыми проблемами, частично решенными многими производителями полиолефиновых СВМПЭ в мире, но оставляющими широкое поле для инициатив в этой области, являются поиск каталитических систем и способов создания материалов на основе СВМПЭ, пригодными для переработки в условиях “текучести”. Представленная диссертационная работа Гостева С.С. посвящена именно этим актуальным задачам. Тип, состав катализаторов и условия проведения полимеризационного процесса определяют молекулярную структуру и молекулярно-массовые характеристики СВМПЭ и композитов на его основе, оказывающих, в свою очередь, влияние на свойства получаемых материалов. Проведенное Гостевым С.С. исследование позволяет получить новую информацию о механизмах рассматриваемых полимеризационных процессов с участием металлоценовых и пост-металлоценовых каталитических систем для синтеза полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ, разрабатывать новые материалы с важными эксплуатационными свойствами и, безусловно, является исследованием **актуальным как в научном, так и практическом плане.**

Степень обоснованности научных положений и выводов

О высокой степени обоснованности диссертационного исследования свидетельствуют:

- анализ литературного материала по теме исследования;
- большой объем экспериментальных данных;
- квалифицированное использование физико-химических методов исследования продуктов полимеризации;
- грамотная интерпретация полученных результатов;
- обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации.

Об обоснованности свидетельствуют также научные доклады диссертанта на международных и российских конференциях, а также публикации основных результатов работы в рецензируемых журналах. Выводы диссертации полностью отражают основное содержание работы.

Достоверность и новизна исследования

Степень достоверности исследований, изложенных в Главах 3-5, базируется на:

- адекватных методах анализа активности и селективности исследуемых каталитических систем;
- исследовании влияния условий полимеризации на процессы превращения этилена и состав образующихся продуктов;
- сопоставлении полученных данных с имеющимися, смежными по тематике диссертационной работы, литературными данными.

Научную новизну диссертационного исследования Гостева С.С. в синтезе реакторных композиций СВМПЭ можно определить следующими словами:

Проведенное исследование значительно расширяет круг возможностей получения композитных реакторных смесей СВМПЭ с низкомолекулярным

полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП) новыми подходами каталитической полимеризации как на одной каталитической системе в режимах последовательного синтеза низко- и высокомолекулярного полиэтилена, так и с использованием бинарных катализаторов (металлоценовый и пост-металлоценовый), а также выявлении оптимальных условий полимеризационного процесса для получения реакторных смесей СВМПЭ нужного состава, морфологии с желаемым комплексом термических, реологических и физико-механических свойств.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Выполнена очень большая экспериментальная работа, которая может дать значительный вклад в развитие представлений о возможностях получения широко востребованных материалов на основе СВМПЭ и их практической реализации.

Разработанные в диссертационной работе подходы двухстадийного и, особенно, одностадийного реакторного каталитического синтеза полимерных композиций на основе СВМПЭ и низкомолекулярного ПЭВП выглядят достаточно перспективными для практического применения в синтезе “перерабатываемых” полимерных композиций на основе СВМПЭ и могут быть рекомендованы к испытанию на пилотных установках и исследовании возможностей их масштабирования.

Содержание работы, ее завершенность

Диссертационная работа включает в себя следующие разделы: введение, литературный обзор, экспериментальную часть с описанием методик экспериментов, три содержательных главы, посвященные обсуждению результатов проведенного исследования и полученных выводов. Список литературы насчитывает 191 наименование. Работа изложена на 141

странице, содержательная часть (3-5 Главы) включает 25 рисунков и 14 таблиц.

Во введении диссертант ясно сформулировал актуальность, новизну, цель работы и конкретные задачи, которые решались для достижения поставленной цели.

В литературном обзоре автор проанализировал современную информацию о свойствах и областях применения СВМПЭ, каталитических системах и способах получения реакторных полимерных композиций (РПК), в которых свойства СВМПЭ (молекулярно-массовые, теплофизические, механические, реологические) модифицируются образованием ПЭВП различной молекулярной массы, влиянием условий и методов получения РПК на свойства композитов и возможностях модификации свойств. Литературный обзор убедительно аргументирует поставленные в диссертационном исследовании цели и задачи и представлен в объеме, достаточном для сопоставления полученных экспериментальных данных с литературными.

В экспериментальной главе подробно описаны методики проведения экспериментов и анализа полученных полимерных продуктов, сведения об использованных реагентах, приборах и оборудовании, которые свидетельствуют о тщательности проведения экспериментов и высокой степени достоверности полученных результатов.

В Главах 3-5 приведены экспериментальные результаты, их анализ и интерпретация. Каждая Глава сопровождается Заключением, в котором автор компактно формулирует основные значимые результаты, изложенные в каждой Главе.

Третья Глава диссертации посвящена анализу экспериментальных данных о двухстадийной последовательной полимеризации этилена на одном катализаторе *rac*- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (СВМПЭ/ПЭВП или ПЭВП/СВМПЭ), выявлению оптимального значения температуры на стадии синтеза ПЭВП и

порядка проведения синтеза, определяющих лучшие молекулярно-массовые, морфологические и теплофизические характеристики полученных РПК.

В четвертой Главе представлены экспериментальные данные другого, одностадийного подхода к получению РПК на основе СВМПЭ и низкомолекулярного ПЭВП с использованием тандемного катализатора *rac*-Me₂SiInd₂ZrCl₂/MAO и бисиминопиридинного хлорида железа/MAO. Экспериментально обоснован выбор пары катализаторов. Получены и исследованы свойства композиций СВМПЭ/ПЭВП (M_w=48000 г/моль (ПЭ-48)) с содержанием низкомолекулярной фракции в РПК от 6.3 до 29.0 мас. %). Исследованы морфологические и теплофизические характеристики РПК. Интересным результатом является выявленное значительное увеличение кристалличности РПК даже при небольшом массовом содержании высококристалличного низкомолекулярного ПЭ-48 в составе РПК.

В пятой Главе рассмотрено влияние состава различных полученных РПК на морфологию, эксплуатационные, термомеханические и теплофизические свойства композитов. Различными физическими методами (РФА, ДСК, ДМА, физико-механическими и ПТР) определены кристалличность, размеры кристаллитов в различных РПК, межплоскостные расстояния, релаксационные переходы, прочностные свойства композитов. Интересным результатом является установление явления неаддитивности кристалличности различных РПК (явление синергизма), сопровождающееся изменением размеров кристаллитов. Показано существенное влияние кристалличности РПК на прочностные свойства, в частности на модуль упругости. Важным результатом проведенного исследования является возможность получения РПК на основе СВМПЭ с приемлемыми значениями текучести без существенных потерь прочностных свойств. Последнее представляет особый практический интерес, связанный с возможностью использования традиционных технологических способов переработки материалов на основе СВМПЭ.

На основе вышесказанного можно заключить, что диссертационная работа на тему “Реакторные полимерные композиции сверхвысокомолекулярного полиэтилена с низкомолекулярным полиэтиленом высокой плотности: синтез на металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторах, морфология, свойства” Гостева Сергея Сергеевича является законченной научно-квалификационной работой.

Замечания и вопросы

Замечания к литературному обзору.

Заявленные в заголовке 1.1 особенности морфологии СВМПЭ очень слабо отражены для различных композиций СВМПЭ, полученных на различных каталитических системах.

В обзоре приводится очень большая Таблица 1.1 по промышленным процессам получения СВМПЭ, однако в тексте этого не указано и отсутствуют даже ее упоминание и описание.

При описании методов переработки СВМПЭ не в полной мере отражены их достоинства и недостатки, в особенности для метода гелевого прядения.

Замечания к Главе 3.

Как отмечалось в литературном обзоре (первый абзац на стр. 36, работы Soares), деконволюция кривых ГПХ реакторных смесей, полученных на бинарных катализаторах может быть использована для количественной оценки образования компонентов смеси на каждом из катализаторов. Однако в приведенном исследовании нет сопоставления состава РПК, определенного по поглощению этилена, с составом, определенным деконволюцией кривых ГПХ (Рисунок 3.8). Такое сопоставление позволило бы оценить влияние других параметров проведения синтеза (например, влияние реакционной среды (гель-суспензия и наоборот), наличие временного интервала между

синтезом ПЭВП и СВМПЭ при переходе от одной к другой рабочей температуре).

Также не обсуждается наблюдаемое в Рисунке 3.8 сужение ММР РПК по сравнению с суммарной ММР ПЭВП и СВМПЭ.

В Заключении к Главе автор говорит, что молекулярно массовые характеристики определяются, в том числе, и природой катализатора, но все эксперименты по синтезу гомополимеров и РПК проводили с участием одного катализатора.

Замечание к Главе 4.

Также как и в Главе 3 не обсуждается наблюдаемое в Рисунке 4.4 сужение ММР РПК по сравнению с суммарной ММР ПЭ-48 и СВМПЭ.

Замечания к Главе 5

Вызывает сожаление отсутствие сравнения прочностных свойств синтезированных РПК со свойствами смесевых композиций на основе тех же самых полимеров. Это является пожеланием автору для дальнейших перспективных исследований.

Не приведены примеры значений ПТР, применяемых при промышленной переработке материалов на основе СВМПЭ. По этой причине трудно оценить реальную практическую применимость полученных материалов.


Текст диссертационной работы не лишен описок и неточностей. Так, на одной странице (стр.25) повторяется один и тот же абзац. На стр. 48 приведена формула Селякова-Шеррера, а расшифровка компонентов формулы не соответствует содержанию формулы. На рисунке 5.15 приведены 5 кривых, а легенда содержит 6 обозначений. В описании схемы стеклянной установки (Рисунок 2.1) под номером 2 указан манометр, а на рисунке – это кран.


Заключение

Сделанные замечания, безусловно, не затрагивают существа диссертации и не снижают высокую оценку работы.

На основе вышесказанного можно заключить, что диссертационная работа на тему “Реакторные полимерные композиции сверхвысокомолекулярного полиэтилена с низкомолекулярным полиэтиленом высокой плотности: синтез на металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторах, морфология, свойства” Гостева Сергея Сергеевича является успешной, законченной научно-квалификационной работой. Работа полностью соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор заслуживает присвоения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 –Высокомолекулярные соединения.

Отзыв обсужден и утвержден на расширенном заседании Секции №5 Ученого Совета ФИЦ ПХФ и МХ (протокол № 164 от 2.11.2023).

Заведующий лабораторией катализа полимеризационных процессов ФИЦ ПХФ и МХ РАН, к.х.н.  Бравая Наталья Михайловна

Старший научный сотрудник
лаборатории катализа полимеризационных
процессов ФИЦ ПХФ и МХ РАН,  Саратовских Станислав Львович

Сопредседатель Секции №5 Ученого Совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН
Заведующий Отделом полимеров и композиционных материалов ФИЦ ПХФ
и МХ РАН, к.х.н.


Малков Г.В.
Подписи Бравой Н.М. и Саратовских С.Л. удостоверяю
Учёный секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН, д.х.н. 

Б.Л. Психа