

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.243.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНОГО  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.Н.  
СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК,  
ПО ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК  
аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от «07» декабря 2023 года № 24

О присуждении Гостеву Сергею Сергеевичу ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Реакторные полимерные композиции сверхвысокомолекулярного полиэтилена с низкомолекулярным полиэтиленом высокой плотности: синтез на металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторах, морфология, свойства» по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения принята к защите 14 сентября 2023 года (протокол №19) диссертационным советом 24.1.243.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4 (приказ Рособнадзора № 105нк от 11 апреля 2012 г.).

Соискатель Гостев Сергей Сергеевич, 14.01.1996 года рождения, в 2019 г. окончил факультет молекулярной и химической физики (ФМХФ) Московского физико-технического института по специальности «Прикладные математика и физика», в 2023 г. окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук. Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2023 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Федеральным исследовательским центром химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории каталитической

полимеризации на твердых поверхностях Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук.

**Диссертация выполнена** в лаборатории каталитической полимеризации на твердых поверхностях Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук.

**Научный руководитель** – Ушакова Татьяна Михайловна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитической полимеризации на твердых поверхностях Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук.

**Официальные оппоненты:**

Чвалун Сергей Николаевич – доктор химических наук, член-корреспондент РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Курчатовский комплекс НБИКС-технологий, главный научный сотрудник

Шевченко Виталий Георгиевич – доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук, лаборатория структуры полимеров, главный научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, г.Черноголовка.

– в своем положительном отзыве, подписанном Бравой Натальей Михайловной, кандидатом химических наук, заведующим лабораторией катализа полимеризационных процессов и Саратовских Станиславом Львовичем, старшим научным сотрудником лаборатории катализа полимеризационных процессов указала, что диссертация «Реакторные полимерные композиции сверхвысокомолекулярного полиэтилена с низкомолекулярным полиэтиленом высокой плотности: синтез на металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторах, морфология,

свойства», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является успешной, законченной научно-квалификационной работой, 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 исследованию возможностей их масштабирования. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения в области «целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники». 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.

Соискатель имеет 16 опубликованных работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 4 работы, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы.

В диссертационной работе отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора и (или) источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных

соискателем ученой степени работ, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. T.M. Ushakova, E.E. Starchak, S.S. Gostev, V.G. Grinev, V.G. Krasheninnikov, A.Ya. Gorenberg, L.A. Novokshonova / All-polyethylene compositions based on ultrahigh molecular weight polyethylene: Synthesis and properties // Journal of Applied Polymer Science. – 2020. – V. 137. – № 38. – P. 49121–49129.

2. T. Ushakova, E. Starchak, V. Krasheninnikov, M. Shcherbina, S. Gostev, L. Novokshonova / In-reactor blends based on ultrahigh molecular weight polyethylene: Effect of microstructure of modifying fraction on the morphology and viscoelastic behavior of blends // Journal of Applied Polymer Science. – 2022. – V. 139. – P. 52000–52011.

3. T. Ushakova, S. Gostev, E. Starchak, V. Krasheninnikov, V. Grynev, O. Kudinova, L. Novokshonova / All-polyethylene compositions of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) synthesized in one-step ethylene polymerization with combinations of zirconocene and iron-based catalysts // Iranian Polymer Journal. – 2023. – V. 32. – P. 523–531.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

**От ведущей организации** – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

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

2. 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.

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

4. 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).

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

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. Не приведены значения ПТР, необходимые для эффективной промышленной переработки материалов на СВМПЭ. По этой причине трудно оценить реальную практическую применимость полученных материалов.

10. 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.

**От официального оппонента Чвалуна Сергея Николаевича – отзыв** положительный, содержит следующие критические замечания:

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:  $\gamma$ -перехода в области - 130 °С, связанного с движениями от 2 до 4 звеньев СН<sub>2</sub> цепей в аморфной фазе и  $\alpha$ -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.

**От официального оппонента Шевченко Виталия Георгиевича – отзыв** положительный, содержит следующие критические 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 раздельно. 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.

**От Грицковой Инессы Александровны** – доктора химических наук, профессора Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет».

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. В автореферате используется большое количество сокращений, что затрудняет его прочтение.

**От Мацько Михаила Александровича** – доктора химических наук, ведущего научного сотрудника ОТКП Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН).

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. Для определения процентного содержания фракции ПЭ-48 в РПК сделано предположение, что количество полимера, синтезированное на каждом компоненте катализатора, пропорционально содержанию этого компонента и его активности. На мой взгляд, более корректно вклад каждого из двух групп активных центров можно было бы определить из разложения на две составляющие кривой ММР композита ПЭ/СВМПЭ, полученного на бикомпонентном катализаторе.

2. Не очень удобно читать автореферат из-за большого количества используемых сокращений. Например, на стр. 8 представлена схема Б

двухстадийного процесса с образованием НМПЭ без указания его молекулярной массы на первой стадии, а в конечной композиции ПЭ-160/СВМПЭ использовано сокращение ПЭ-160.

3. На рисунках 12 и 13 отсутствуют доверительные интервалы в зависимостях модуля упругости, предела прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве от содержания в реакторных композициях низкомолекулярной фракции.

**От Нифантьева Ильи Эдуардовича** – доктора химических наук, заведующего лабораторией металлорганического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. В автореферате отсутствуют кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии тандем катализатора при различных мольных долях Fe в бинарной каталитической системе (Zr + Fe).

2. Из представленных на страницах 7 и 11 автореферата СЭМ изображений насцентных полимерных смесей и их компонентов трудно судить о размерах частиц и суб-частиц в материалах.

**От Дебердеева Рустама Якубовича** – доктора технических наук, профессора кафедры технологии переработки полимеров и композиционных материалов, Казанского национального исследовательского технологического университета

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

На страницах 17 и 18 автореферата (рис. 12 и 13) представлены зависимости деформационно-прочностных характеристик композиций от содержания в них фракций ПЭВП с различной молекулярной массой, на которых отсутствуют доверительные интервалы.

**От Фаерштейна Леонида Борисовича** – кандидата технических наук, генерального директора ООО «Фирма «Аэротест».

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. Было бы интересно провести сравнение одностадийного и двухстадийного методов получения реакторных композиций на основе СВМПЭ при одинаковых молекулярных массах и процентном содержании



низкомолекулярных компонентов в смесях. Данное исследование позволит наиболее широко изучить модификацию СВМПЭ путем создания на его основе реакторных смесей, полученных различными методами.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации, компетенцией в опросах, имеющих отношение к теме работы:

Чвалун Сергей Николаевич – доктор химических наук, член-корреспондент РАН, специалист в области физики и механики полимеров. Занимается исследованием взаимосвязи между химическим строением, надмолекулярной организацией и физико-химическими характеристиками полимеров и композиционных материалов.

Шевченко Виталий Георгиевич – доктор химических наук, специалист в области физической химии и химии высокомолекулярных соединений. Занимается получением и исследованием физико-химических свойств полимерных композитов и различных полимерных систем.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук. Ведущая организация широко известна своими достижениями в области получения, модификации, разработки методов синтеза и исследования свойств современных композиционных материалов и наноматериалов, в том числе на основе полиолефинов. Исследования в данной области отражены в публикациях ученых ведущей организации в российских и международных изданиях.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

разработаны полимер-полимерные композиции сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП) с различной молекулярной массой в двухстадийном и одностадийном процессах полимеризации этилена на металлоценовом и пост-металлоценовом катализаторах. Полученные композиции обладают высокими деформационно-прочностными свойствами, и показателями текучести расплава, что позволяет перерабатывать СВМПЭ не только спеканием и прессованием, но и более высокопроизводительными методами.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

показано, что процессы двухстадийной полимеризации и одностадийной полимеризации этилена на тандем-катализаторе соответствуют закономерностям полимеризации этилена на металлоорганических катализаторах;

изложены аргументы и доказательства наличия связи между морфологией, деформационно-прочностными, динамическими механическими и реологическими свойствами реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и ПЭВП (содержание, молекулярная масса, физико-механические свойства);

**Значения полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

разработанные «реакторные» методы получения полимерных композиций на основе СВМПЭ и ПЭВП позволяют осуществлять направленное регулирование характеристик полимерных фракций непосредственно в синтезе, получать композиции, характеризующиеся показателями текучести расплава, которые позволяют перерабатывать СВМПЭ не только спеканием и прессованием, но и более высокопроизводительными методами, и обладающие улучшенными относительно СВМПЭ механическими свойствами: с прочностью, не уступающей прочности СВМПЭ, и превосходящие его по величине механического и динамического механического модулей упругости, относительного удлинения при разрыве; это позволяет существенно расширить области применения композиций на основе СВМПЭ в машиностроении, химической и транспортной промышленности, гальванотехнике, электронике и др.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

использовано существенное количество взаимодополняющих друг друга современных методов исследования полимерных материалов на сертифицированном оборудовании для всех синтезированных образцов реакторных композиций и их отдельных немодифицированных фракций, обеспечивающее достоверность полученных результатов; представленные научные выводы обоснованы, согласуются между собой и не противоречат современным концепциям химии высокомолекулярных соединений;

показана воспроизводимость результатов проведенных исследований  
установлено соответствие авторских результатов с результатами,  
опубликованными в различных источниках по данной тематике, ссылки на  
которые приведены в тексте диссертации;

**Личный вклад соискателя состоит в:**

участии в постановке задач исследования, проведении экспериментов,  
обработке и интерпретации результатов, а также в подготовке научных  
публикаций и докладов, соискателем лично проведены исследования  
полимеризации этилена на металлоценовых и пост-металлоценовых  
катализаторах, а также особенностей двухстадийных процессов  
полимеризации на цирконоценовом катализаторе и одностадийной  
полимеризации этилена на тандем катализаторе для синтеза композиций на  
основе СВМПЭ и ПЭВП, получении и изготовлении образцов ПЭВП  
различной молекулярной массы, а также реакторных композиций  
СВМПЭ/ПЭВП для изучения их морфологии и свойств,.

Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание  
диссертации.

Результаты работы могут быть использованы предприятиями,  
производящими полиолефины и композиции на их основе, среди которых  
ПАО «Сибур Холдинг», ООО «Ставролен», ПАО «Нижнекамскнефтехим»,  
ПАО «Казаньоргсинтез» и др.

В ходе защиты диссертации было высказано критическое замечание  
Баженовым С.Л.:

Отсутствуют данные по изучению структуры реакторных композиций  
СВМПЭ/ПЭВП. Отсутствуют они потому, что так сразу в лоб на микроскопе  
ничего не видно, а более детального исследования диссертант не провел

Соискатель Гостев С.С. ответил на задаваемые ему в ходе заседания  
вопросы и согласился с высказанным замечанием.

На заседании «07» декабря 2023 года диссертационный совет принял  
решение: за решение научной задачи повышения технологических и  
механических свойств СВМПЭ путем разработки реакторных методов  
модификации СВМПЭ, позволяющих развивать область создания  
полиолефиновых материалов с регулируемыми технологическими и физико-

механическими характеристиками, присудить Гостеву С.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 5 докторов химических наук, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 15; «против» – нет; недействительных бюллетеней – нет.

Председатель  
диссертационного совета

Берлин Александр Александрович

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Ладыгина Татьяна Александровна

Дата оформления заключения « 11 » декабря 2023 г.