

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу **Краснова Константина Владимировича** «Разработка композитов на основе термоэластопластов с улучшенными эксплуатационными свойствами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

2.6.11 - Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Интенсивное внедрение полимерных композиционных материалов (ПКМ) в изделия строительного назначения определило основные требования к их техническим характеристикам, а именно, деформационно-прочностным свойствам, долговечности, стойкости к знакопеременным температурам, влажности, УФ- и озоностойкости, стойкости к горению. Постоянно ужесточаются требования к качеству уплотнительных элементов кровли, дверей, окон, различных демпфирующих прокладок при монтаже напольных покрытий и/или стеновых панелей и др. Разработка и внедрение в последние 10-15 лет промышленных крупнотоннажных технологий синтеза реакторных термоэластопластов (ТЭП), а затем и технологий компаундирования, включая, разработку специальной оснастки - комплектации экструзионных линий (смесительных, дозирующих элементов и т.п.) привело к значительному вытеснению резинотехнических изделий (РТИ) из данного сегмента отрасли. Однако, с вытеснением РТИ требования к качеству ТЭП только ужесточаются. Поэтому диссертационная работа Краснова Константина Владимировича «Разработка композитов на основе термоэластопластов с улучшенными эксплуатационными свойствами» на сегодняшний день, весьма актуальна.

Структура диссертации традиционна. Она состоит из введения (5 стр.), литературного обзора (29 стр.), главы, посвященной объектам и методам исследований (17 стр.) и главы с обсуждением экспериментальных результатов, поделенный на краткие разделы по конкретным экспериментам (42 стр.), заключения (2 стр.), списка сокращений (1 стр.), списка использованной литературы (93 наименования), приложение – акт о внедрении разработанных ПКМ ООО «Поликом». Литературный обзор проиллюстрирован 7 рисунками и 2 таблицами, экспериментально-методическая часть - 3 рисунками и 8 таблицами, глава обсуждения результатов исследований – 10 таблицами и 43 рисунками. Объем диссертации – 110 стр.

Рассмотрим основные разделы работы.

Во введении автор анализирует степень разработанности темы, обосновывает ее актуальность, определяет цели и направления исследования, формулирует научную новизну, теоретическую и практическую значимость, положения, которые выносятся на защиту.

Достоверность экспериментальных результатов, полученных в работе, обеспечивается применением современных методов физико-химического анализа таких как, динамический механический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ. При оценке физико-механических характеристик автор руководствовался ГОСТированными методиками. Важно отметить, что для всех результатов проведена статистическая обработка- приводится величина среднеквадратичного отклонения.

Апробация основных результатов диссертационной работы представлена на российских международных конференциях: XIV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018» (Москва, 2018 г.); XXIV Международная научно-практической конференция «Актуальные вопросы современной науки и образования» (Пенза, 2022 г.); XXV Международная научно-практической конференция «Фундаментальная и прикладная наука: состояние и тенденции развития»(Петрозаводск, 2022г.); Международная научно-практическая конференция «Российская наука в современном мире» (Москва, 2022 г.); XXXI Международная научно-практическая конференция «Инновационные подходы в современной науке» (Москва, 2022 г.).

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи, включая 2 – в международной базе Scopus и 1 в журнале из перечня ВАК. Кроме того, результаты исследований опубликованы в виде тезисов 5 докладов в сборниках перечисленных выше международных конференций.

В литературном обзоре (Глава 1) изложены основные вопросы, относящиеся к предмету диссертации: подробно описаны свойства стирольных и полиолефиновых ТЭП и ПКМ на их основе, проанализирован состав, структура, свойства и способы получения. Отдельный раздел посвящен анализу научно-технической информации о влиянии состава ПКМ на показатели горючести изделий технического назначения, описаны варианты антипиренов, методы оценки горючести. Описание технологии получения композиций на

основе ТЭП занимает 9 стр. литобзора, включает принципы выбора и описание смесительного оборудования.

В Главе 2 «Объекты и методы исследования» представлены свойства объектов исследования: базовых полимеров и модификаторов (ПП, СЭБС, сополимеры СПЛ этилен-октена, этилен-бутена и этилен-пропилена, малеинизированный ПЭ), добавок (вазелиновое масло, микрокальцит, брусит, органобентонит), описан способ приготовления образцов и методы исследования, даны ссылки на нормативные документы (ГОСТ, ТУ).

Главу 3 «Результаты исследования и их обсуждение» автор поделил на разделы, описывающие отдельные этапы работы:

Раздел 3.1 посвящен исследованию влияния технологических параметров компаундирования на свойства смесового масло-, минералонаполненного ПКМ (СЭБС/ПП) в базовом варианте и модифицированном добавками малеинизированного ПП. Проведенные исследования позволили выбрать оптимальную температуру переработки ПКМ – 200°C, при которой достигается баланс технологичности (по соотношению ПТР за 5 и 15 мин) и прочностных характеристик. Важным результатом является эффект повышения термоокислительной стабильности (по времени окислительной индукции) в модифицированном ПКМ. По данным электронной микроскопии, в результате модификации в ПКМ формируется более мелкая равномерная морфология, практически отсутствуют агломераты минерального наполнителя.

В разделе 3.2. «Исследование влияния добавок антипирена на свойства композиции на основе термоэластопластов» изложены результаты исследования, полученные при разработке рецептуры трудногорючего маслосодержащего ТЭП на основе СЭБС/ПП. Следует отметить очень грамотный и четкий подход автора к решению задачи, а именно, тщательный анализ научно-технической информации, касающейся не только эффективности и механизма действия антипиренов, но и их доступности на рынке, включая ценовую. Поэтому выбор в качестве антипирена гидроксида магния, несомненно, является обоснованным. Важно, что автор не «тратит силы» на изучение концентрационных зависимостей «содержание антипирена – свойство ПКМ», а на основании опыта других исследователей (литературных данных) выбирает концентрацию 60 мас.% и дальше работает в направлении улучшения свойств именно этой композиции. Если вопросам снижения горючести базовых и наполненных полиолефинов в научной литературе

посвящены целые монографии, то работы по антипирированным ТЭП пока ограничены. Поэтому идея введения добавок наноглины для снижения горючести, повышения коксообразования ТЭП, описанная в работах Г.Е.Заикова и сотр. для полиолефинов, представляется очень правильной и новой применительно к данной рецептуре ПКМ. Главной проблемой при разработке наноуполненных термопластичных ПКМ является, в большинстве случаев, непреодолимая проблема диспергирования наноуполнителя в вязком расплаве термопластов. Техническое решение автора предварительно диспергировать наноглину в вазелиновом масле – компоненте рецептуры ПКМ абсолютно верное. В результате грамотного технологического подхода автору удалось получить нанокомпозит при содержании 4 мас.% наноглины, что доказано методом рентгеноструктурного анализа. При введении наноглины повышается эффективность действия антипирина по сравнению с базовым трудногорючим ПКМ (60% $Mg(OH)_2$): снижается скорость горения, удельная площадь сгорания в результате коксообразования – диффузионного барьера, тормозящего доступ кислорода для поддержания устойчивого горения. Кроме того, нанокомпозит характеризуется повышенной термоокислительной стабильностью по ВОИ, что также можно объяснить диффузионными ограничениями.

Раздел 3.3. «Исследование влияния полиолефиновых эластомеров на свойства композиций» посвящен сравнительному изучению технологических, теплофизических, механических свойств и горючести антипирированных (60 мас.% $Mg(OH)_2$) ПКМ на базе полиолефиновых эластомеров (этилен-бутенового-, этилен-октенового- и пропилен-октенового СПЛ) и стирольного (СЭБС) ТЭП. Если в предыдущем разделе при исследовании трудногорючей композиции на основе ПП/СЭБС/ $Mg(OH)_2$ автором проанализированы подходы к снижению горючести, то в данном разделе изучено влияние структуры ТЭП на свойства ПКМ. Установлено, что замена в ПКМ стирольного эластомера на полиолефиновый позволяет достичь максимальной огнестойкости по показателю «стойкость к горению» ПВ-0. ПКМ на основе пропилен-этиленового- и этилен-октенового СПЛ характеризуются более высокими прочностными характеристиками по сравнению с ПКМ с этилен-бутеновым СПЛ.

В заключении четко сформулированы основные результаты представленной диссертационной работы.

В целом, диссертационная работа производит очень хорошее впечатление: представлена очень логично, главы взаимосвязаны, разделы главы обсуждения результатов

заканчиваются предварительными выводами. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы. Актуальность, научная новизна не вызывают сомнения, апробированы и доказаны в публикациях докладов международных научных конференций и статьях в научных журналах. Практическая значимость подтверждена актом о внедрении на предприятии ООО «Поликом» для рецептур ПКМ:

- композиции с повышенной термостабильностью на базе СЭБС модифицированной малеинизированным полипропиленом для производства оконных уплотнителей;
- трудногорючих композиций на основе стирольных и полиолефиновых ТЭП для кабельно-проводниковой продукции и кровельных мембран.

В качестве замечаний следует отметить:

1. Некоторые небрежности и опечатки, которых довольно много (стр. 19, 20, 22, 76, 85...).

2. Неудачное представление результатов деформационно-прочностных испытаний на рис. 3.1.1 и 3.1.2. Целесообразно было бы нанести на один график результаты испытаний исходной композиции и модифицированной добавкой 3% ПП-п-МА до и после термообработки при каждой температуре. Хотя это и привело бы к увеличению иллюстративного материала, но значительно упростило анализ информации.

3. Нельзя согласиться с выводами по результатам, приведенным в табл.3.1.5 диссертации (табл. 3.1.3 автореферата), относительно температуры стеклования и плавления. Разница в $1.5-2^{\circ}$ – это в пределах ошибки определения методов ДСК и ДМА. При расчете степени кристалличности, также значимыми считаются эффекты, различающиеся более чем на 10%. Поэтому, вывод при анализе полученных результатов должен быть следующим: «В пределах чувствительности использованных методов физико-химического анализа разница теплофизических характеристик исходной композиции и модифицированной добавкой 3% ПП-п-МА не обнаружена».

4. В тексте диссертации и в автореферате в формулировке научной новизны указано, что «предложена модель получения нанокомпозита на основе стирольного термоэластопласта, модифицированного органоглиной. Довольно странно говорить об этой известной схеме, многократно цитируемой во многих работах о полимерных нанокомпозитах, в разделе «научная новизна», хотя использовать ее в описании вполне логично.

Несмотря на отмеченные замечания диссертационная работа Краснова К.В., несомненно, представляет практический и научный интерес. Отмеченные замечания не могут сказаться на положительной оценке представленной диссертационной работы.

Результаты, полученные автором, полезны для специалистов в области переработки пластмасс, особенно, технологов-разработчиков высоконаполненных ПКМ.

Выполненная диссертационная работа Краснова Константина Владимировича «Разработка композитов на основе термоэластопластов с улучшенными эксплуатационными свойствами» соответствует требованиям, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, предусмотренных Положением о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автор диссертации **Краснов Константин Владимирович**, несомненно, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11 Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Официальный оппонент,

Заместитель директора Научно-исследовательского института- начальник управления исследования материалов

ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК»,

доктор химических наук

28.11.2023

Елена Владимировна Калугина

Почтовый адрес: 119530, г. Москва,

Генерала Дорохова, 4 стр.1

Телефон: 8 (495)745-68-57, моб. 8-(916)100-90-88

E-mail: kalugina@polyplastic.ru

Подпись Калугиной Е.В. удостоверяю:



ВЕРНО

НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА
КАДРОВ

Т.А. ТЮРЯКОВА