

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
**Помоговой Дарьи Александровны**  
на тему «Влияние ультразвукового воздействия на структуру и  
свойства полиолефиновых смесей»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата технических  
наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и  
композитов»

**Актуальность работы.** Проблема вторичной переработки полимерных материалов является одним из приоритетных направлений программы развития науки и технологии Российской Федерации. Это связано не только с ростом полимерных отходов и сопутствующими этому экологическими проблемами, но также с возобновлением сырьевой базы за счет получения вторичного полимерного сырья, продуктов и полупродуктов. Процесс получения вторичного полимерного сырья, в свою очередь, осложняется тем, что полимерные отходы, в зависимости от мест и условий их сбора, могут иметь различную степень загрязнения и морфологический состав. Однако получение вторичного сырья с требуемыми деформационно-прочностными характеристиками даже из очищенных отходов не всегда представляется возможным в силу термодинамической несовместимости большей части полимеров. Для улучшения совместимости полимеров используются и разрабатываются различные химические, физико-химические и физические методы модификации. Одним из перспективных методов физической модификации является воздействие на полимеры ультразвукового поля. Однако большинство исследований в этой области проведены на растворах полимеров, в ходе которых доказана возможность частичной или полной привитой сополимеризации. Подобные исследования на расплавах полимеров и полимерных смесях имеют достаточно противоречивые результаты и нуждаются в систематизации и более подробном изучении.

Поэтому тематика диссертационной работы Помоговой Д.А., посвященной исследованиям свойств и структуры полиолефиновых смесей, модифицированных ультразвуковым воздействием, является актуальной и своевременной.

**Цель работы.** Исследование влияния ультразвукового воздействия на структуру и свойства полиолефиновых смесей в условиях двукратной переработки, с целью создания материалов с высокими физико-механическими характеристиками на основе отходов полимеров класса полиолефинов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка использованных источников и приложений. Диссертация изложена на 111 страницах печатного текста и содержит 61 рисунок и 11 таблиц. Список литературы

включает 145 наименований отечественных и зарубежных авторов. Содержание полностью соответствует теме, целям и задачам работы. Принципиальных замечаний к оформлению диссертации и автореферата не имею.

Во Введении автор определяет актуальность, цель и задачи поставленного исследования, а также кратко излагает полученные результаты, составляющие научную новизну, практическую и теоретическую значимость работы.

В литературном обзоре достаточно полно изложены и проанализированы имеющиеся в отечественных и зарубежных литературных источниках данные, относящиеся к вопросам вторичной переработки и модификации полимеров. В обзоре отражены основные направления и подходы в области утилизации полимерных отходов, обоснованы их недостатки и преимущества. Рассмотрены теоретические основы совместимости полимеров. Систематизированы данные о процессах деструкции полимеров, определяющих факторах и механизмах деструкции. Рассмотрены методы модификации полимеров, а также вторичных полимерных материалов. Подробно изложены существующие теории влияния ультразвуковых колебаний на растворы и расплавы полимеров.

В экспериментальной части работы обоснован выбор объектов исследования, даны их основные технологические характеристики; охарактеризованы применяемые методы исследования. Представлена лабораторная установка для получения полимерных образцов, модифицированная ультразвуковой виброприставкой, установленной на экуструзионной головке экструдера, приведены температурные режимы переработки исследуемых полиолефинов и композиций на их основе.

Для исследования влияния ультразвука на полимерные отходы, представляющие собой смеси полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) автор использовал принцип моделирования, заключающийся в цикличности экуструзионного и ультразвукового воздействия на расплавы полиолефинов и композиций на их основе. Получение экспериментальных образцов полимерных композиций проводилось в широком диапазоне составов (20:80; 30:70; 50:50; 70:30; 80:20), что говорит об основательном подходе к проведению экспериментальной работы.

В третьей части диссертации «Результаты и их обсуждение» автор приводит результаты исследований влияния ультразвукового воздействия на свойства полиолефинов полиолефиновых смесей.

Проведенные исследования реологических свойств ПЭ марок 11503-070 и 15813-020 и ПП марки Бален 01020 позволили оценить влияние ультразвукового воздействия на исходные полимеры и их смеси после одно- и двукратной переработки.

Результаты дифференциально-термического и термомеханического анализа показали уменьшение теплоты плавления на 20% и 40% и незначительное снижение (на 2-3 °С) температуры плавления ПЭ и ПП,

обработанных ультразвуком, что, по мнению автора, свидетельствует об уменьшении доли кристаллической фазы в полимерах. Данное утверждение коррелируется с результатами исследования деформационно-прочностных характеристик и химической структуры полимеров.

Проведенные микроскопические исследования позволили установить, что при воздействии ультразвука изменяется фазовая структура образцов полиолефиновых композиций: наблюдается образование волокнистой фазовой структуры композиций с равномерным распределением одного полимера в другом, тогда как полиэтилен-полипропиленовые композиции без ультразвуковой обработки имеют преимущественно слоистый тип фазовой структуры.

Анализ ИК-спектров показал положительный эффект ультразвукового воздействия на расплавы смесей полиолефинов, заключающийся в уменьшении кислородсодержащих групп и увеличении групп  $\text{C-H}$ , что, в свою очередь, способствует увеличению интервала технологической совместимости полиолефинов и получению материалов с высокими физико-механическими характеристиками.

Разработанная автором технология совместной переработки полиолефинов с применением ультразвуковой модификации, прошла успешную апробацию в промышленных условиях, что подтверждается актом о выпуске опытных партий на предприятии ОП «Интерпластик-2001».

**Научная новизна** рецензируемой работы заключается в получении новых фундаментальных данных о влиянии ультразвукового воздействия на расплавы полимеров класса полиолефинов и полиолефиновых смесей, а именно:

- установлено влияние ультразвуковых колебаний на расплавы полиолефинов с различными значениями вязкости в процессе повторной переработки, а также смесей на основе ПЭ и ПП. Выявлено, что ультразвуковое воздействие приводит к уменьшению вязкости, степени кристалличности, разрушающего напряжения исследованных полимеров;

- выявлены принципиальные отличия фазовых структур полиолефиновых смесей, полученных при ультразвуковом воздействии, заключающиеся в формировании волокнистых фазовых структур, с равномерным распределением компонентов смеси, что позволяет получать полимерные композиции с высокими деформационно-прочностными характеристиками;

- установлено, что действие ультразвуковых колебаний на расплавы полиолефиновых смесей приводит к уменьшению кислородсодержащих групп и увеличению групп  $\text{C-H}$ . Предложены механизмы их образования.

**Практическая значимость.** В результате проведенных исследований доказана эффективность использования ультразвукового воздействия в качестве метода модификации отходов полиолефинов с целью получения материалов высокими физико-механическими характеристиками, что подтверждено актом о выпуске опытных партий на предприятии ОП

«Интерпластик-2001».

**Степень достоверности полученных результатов** не вызывает сомнений, поскольку воспроизводимость полученных результатов обеспечивается применением современных методов исследования, таких как ИК-Фурье спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, дифференциально-термический и термомеханический анализ и ряда других методов, а также статистической обработкой полученных результатов,

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались автором на восьми научных конференциях: Международная конференция студентов и молодых ученых - «Химия 2011» Москва, 2011; Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения» Москва, 2012 г; Международная научно-техническая конференция «Химия. Технология. Качество. Состояние, проблемы и перспективы развития» Магнитогорск, 22 мая 2012г; Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения» Москва, 23 ноября 2012г; III Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» Новочебоксарск, 21-22 ноября 2013г; IX Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы экологии» Тула, 2013г; I Международная молодежная научно-практическая конференция «Научные исследования и разработки молодых ученых» Новосибирск, 2014г; XVI Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты» Новосибирск, 2014 г.

**Публикации.** Основное содержание работы достаточно полно отражено в публикациях и изложено в виде 6 статей в рецензируемых научных изданиях рекомендованных ВАК, 6 статей в российских и зарубежных изданиях и 8 тезисов докладов на конференциях различных уровней.

По диссертационной работе Помоговой Д.А. имеются следующие **замечания:**

1. Из данных, приведенных на рис. 3.18 и 3.19 следует, что относительное удлинение образцов после второго цикла переработки существенно снижается, причем в случае ПЭ марки 15813-020 и ПП практически вдвое. В диссертации не приведено объяснение полученных результатов.

2. В ряде случаев на рисунках отсутствуют экспериментальные точки (например, на рис. 3.3-3.5, 3.23-3.26). Возникает вопрос о способе усреднения результатов измерений при построении кривых 1 и 3 на рис. 3.24 (с. 65) и объяснении полученных зависимостей.

3. Известно, что смеси ПЭ и ПП гетерофазны, что предполагает наличие двух температур плавления. Тем не менее, анализируя термомеханические кривые, автор приводит по одной температуре плавления для каждой смеси полиолефинов (табл. 3.4), несмотря на то, что на кривых 3

на рис. 3.51 и 3.53 имеется перегиб в области 100-110 °С, который можно отнести ко второму фазовому переходу.

4. При апробации разработанной технологии в лабораторных и промышленных условиях параметры ультразвукового воздействия были идентичными, однако, поскольку производительность экструдеров отличалась в 10 раз (5 и 50 кг/ч соответственно), то время озвучивания расплава в промышленных условиях сократилось на порядок. В дальнейшем целесообразно провести исследование влияния времени озвучивания, частоты и интенсивности ультразвуковых колебаний на свойства получаемых материалов.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы Помоговой Д.А.. Результаты и выводы, сделанные на основании тщательно выполненного эксперимента, не вызывают сомнений и возражений.

Автореферат диссертации в полной мере отражает содержание и выводы диссертационной работы.

По результатам рецензирования представленной к защите работы **Помоговой Дарьи Александровны** можно сделать следующее заключение: диссертация является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой можно рассматривать как решение научно-технической задачи в области модификации свойств и структуры композиций на основе полимеров класса полиолефинов, методом ультразвукового воздействия, что имеет большое значение для снижения экологической нагрузки на окружающую среду и развития полимерной отрасли в области повторной переработки полимерных отходов.

Рассматриваемые в диссертации Помоговой Д.А. задачи охватывают вопросы, включенные в паспорт специальности 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов в части формулы: п.2 Физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие стадии синтеза полимеров и связующих, смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий, их последующей обработки с целью придания специфических свойств и формы; п. 3 Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, молекулярно-массовых характеристик, коллоидных свойств системы полимер – пластификатор – наполнитель в зависимости от состава композиций и их структуры химическими, механическими, электрофизическими, электромагнитными, оптическими, термическими-механическими и др. методами. В части области исследований: п. 2 Полимерные материалы и изделия; пластмассы, волокна, каучуки, покрытия, клеи, компаунды, получение композиций, прогнозирование свойств, фазовые взаимодействия, исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, гомогенизация композиции, процессы изготовления изделий (литье, формование, прессование, экструзия и т.д.), процессы, протекающие при этом, последующая обработка с целью

придания специфических свойств, модификация, вулканизация каучуков, отверждение пластмасс, синтез сетчатых полимеров.

По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.). Соискатель Помогова Дарья Александровна **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

**Официальный оппонент**

Доцент кафедры «Технологии переработки пластмасс»,  
кандидат технических наук (05.17.06), доцент  
Олихова Юлия Викторовна

Подпись доцента Олиховой Ю.В. заверяю

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева



Н.К. Калинина

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Тел.: 7(499)978-97-96

e-mail: yuolihova@muctr.ru

31 октября 2019 г.