

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе М.Ю. Мещанкиной «Термоэластопласты на основе олефинов – структурные изменения и сравнительный анализ теоретических моделей деформационного поведения», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

**Актуальность работы.** Рецензируемая работа посвящена исследованию одного из наиболее интенсивно развивающихся классов полимерных материалов – термоэластопластов, а именно, на основе полиолефинов. Выбранная диссертантом тема исследований представляет несомненный научный и практический интерес, поскольку термоэластопласты нашли широкое применение в настоящее время в различных областях промышленности и в быту. Популярность применения данных эластомеров обусловлена рядом преимуществ, к которым надо отнести традиционность переработки (литье или экструзия), обеспечивают конечному изделию превосходную эластичность, прочность, в том числе и при низких температурах, а также стойкость к ультрафиолету, пригодны для вторичной переработки. Ценность работы заключается в том, что, несмотря на широкое практическое применение, данные термоэластопласты, на мой взгляд, исследованы недостаточно, что является препятствием их дальнейшего продвижения на рынке. Работа М.Ю. Мещанкиной являет положительный пример научных исследований в области полимеров, когда фундаментально изучаются структурные особенности полимера и совершается плавный переход к их свойствам. Это особенно актуально в наше время, когда, в отличие от 20 века, существенно снизилось количество новых промышленных полимеров, а предпочтение отдается созданию новых полимеров на основе уже известных путем их модификации или изменению структурных параметров. Последний путь, по моему мнению, наиболее перспективен, особенно в отношении термоэластопластов.

Автором исследованы новые системы с хорошо охарактеризованными молекулярно-массовыми параметрами. Именно это позволяет диссертанту получить фундаментальную информацию о структурных особенностях наблюдаемых перестроек надмолекулярной структуры при ориентационной вытяжке, установить взаимосвязь между химической структурой макромолекул и физико-механическими свойствами. Во-вторых, эта информация позволяет одновременно сформулировать требования к строению макромолекул, которые, в свою очередь, позволяют направленно изменять надмолекулярную структуру вещества в достаточно широких пределах, что имеет принципиальное значение для полимерного материаловедения. Примененные в работе постулаты основаны на трудах известных во всем мире наших ученых, в частности, использованы представления о структуре сеток, развитые в работах Ю.С. Липатова, Б.А. Догадкина, В.Н. Кулезнева и др. Важно, что работа развивает исследования одной из ведущих научных школ полимеров в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН. В этой связи диссертационная работа М.Ю. Мещанкиной

чрезвычайно актуальна, так как она не только рассматривает связь между молекулярным строением стереосополимеров пропилена и сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами с их надмолекулярной структурой, но и с физико-механическим поведением в рамках моделей высокоэластичности.

**Анализ содержания работы и ее завершенности.** Диссертация построена по строгому логическому плану и сочетает подходы современной и прикладной науки о высокомолекулярных соединениях. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследования, четырех глав с обсуждением результатов работы и заключениями к каждой из них, выводов диссертации, списка сокращений и условных обозначений, списка иллюстративного материала, постраничного расположения формул, уравнений и выражений, а также списка литературы. Материалы диссертации изложены на 117 страницах машинописного текста, включают 41 рисунок, 11 таблиц и 158 библиографических ссылок, из которых треть опубликована за последние 5 лет. Заслуживает одобрения выбор литературных источников, в котором присутствуют фундаментальные работы ведущих ученых мира, работы зарубежных авторов, последние данные отечественных исследователей. Диссертация оформлена в полном соответствии с требованиями ВАК РФ.

**Во введении** рассмотрены такие вопросы, как актуальность, цель, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, показан личный вклад автора, методы исследования, апробация результатов работы, приведен список публикаций по теме диссертационной работы.

**В литературном обзоре** диссертации приведен обзор литературы по структуре и состоянию сеток молекулярных цепей в полимерных системах, выделены основные параметры, позволяющие охарактеризовать тип и свойства сетчатой структуры, приведена классификация термоэластопластов, описаны структурные особенности в зависимости от катализа исследуемых типов олефиновых термоэластопластов, рассмотренных наиболее подробно. Впервые проведена классификация процессов сеткообразования. Постановка задач диссертации на основании литературного обзора представляется обоснованной. Основная часть рассмотренных в обзоре работ опубликована за период 2000–2018 гг.

**В части объекты и методы исследования** рассмотрены исследуемые в диссертационной работе материалы и используемые методы исследования. Приведены сведения о химическом составе термоэластопластов на основе ПЭ и ПП, представлена характеристика образцов. Перечислены стандартные методы испытаний с указанием нормативной документации. Кроме того, в исследовании использован уникальный метод деформационной калориметрии, сочетание которого с описанными выше методиками позволяет надежно установить взаимосвязь между молекулярным откликом на деформацию и изменениями полимерной системы на макроскопическом уровне. На основании этих данных можно выявить важные аспекты механического поведения полимерных систем, таких как вклад энергии в эластичность каучукоподобной матрицы, ограниченность растяжимости полимерной цепи, обратимость деформации, явления гистерезиса при циклической деформации и роль жестких доменов при больших кратностях вытяжки. Автором приведены базовые и

непосредственно использованные в работе механические модели деформации. Содержание этой главы представляется обоснованным и результаты не вызывают возражений.

Часть **Результаты и их обсуждение** включает в себя четыре главы.

**Глава 1** посвящена деформации частично кристаллического полипропилена – структуре и свойствам полипропилена различной изотактичности, исследованию роли различных структурных элементов в механическом поведении материала. Автор принимает экспериментально подтвержденное им присутствующие различные типы кристаллитов (мезофаза,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаза) в качестве различных типов связей в сетке узлов зацепления. С целью установления роли различных типов сетки узлов зацеплений/кристаллитов, Марина Юрьевна анализирует параметры сетки с использованием различных моделей механической деформации полимерных материалов. При анализе влияния предыстории образцов на их структуру и свойства подтверждено влияние как стереорегулярности полимерной цепи, так и термической предыстории материала.

**Во второй главе** рассмотрены вопросы деформации частично кристаллического полиэтилена, его структурные изменения в процессе одноосной ориентации и сравнительный анализ теоретических моделей механического поведения. Приведенные исследования показывают, что направленное изменение химической структуры полимерного материала – введение коротких ответвлений – приводит к контролируемому изменению кристалличности материала, его надмолекулярной структуры и, соответственно, его физических и механических свойств – от мягких эластомеров до жестких пластиков. Автором выявлен механизм ориентационной деформации образцов полиэтилена различной молекулярной массы. Структурные перестройки сопровождаются на начальной стадии разрушением исходной ламеллярной структуры в результате наклона, проскальзывания и скручивания кристаллитов в области шейки, и одновременного образования фибрилл, структурные характеристики которых определяются как химической структурой полимера, так и условиями процесса деформации. В дальнейшем наблюдается деформация сформированной фибриллярной структуры – наклон и формирование шеврон для полимеров с высокой молекулярной массой или проскальзывания фибрилл и образование трещин для полимера с низкой молекулярной массы. Кроме того, было показано, что модели, разработанные для описания деформации эластомеров и основанные на учете энтропии деформации полимерных материалов, оказались хорошо применимы и к частично кристаллическим полимерам с кристалличностью, составляющей по крайней мере 60%. Этот факт представляется весьма удивительным, поскольку деформация таких материалов требует значительной работы для перестройки кристаллической структуры полимера.

**В третьей главе** изучена термодинамика упругой деформации полиэтилена низкой кристалличности. В настоящей главе автором проведен анализ термодинамических эффектов одноосной деформации низкокристаллического полиэтилена ЛПЭНП при комнатной температуре и при температуре 70°C, когда увеличение мобильности макромолекулярных цепей приводит к существенному

изменению механического поведения материала. Исследование термодинамических аспектов упругой деформации частично кристаллического полиэтилена показало, что изменения внутренней энергии в таких системах связаны с несколькими различными процессами: деструкцией нативной ламеллярной структуры, ее перестройкой в фибриллярную структуру, а также деформацией фибрилл. значительные тепловые эффекты в образцах ЛПЭНП имеют место лишь на самых ранних стадиях деформации. Как было показано и в предыдущих двух главах, именно в этом диапазоне степеней вытяжки для адекватной работы моделей деформации эластомеров необходимо введение дополнительного фактора – модуля податливости  $Y/\lambda$ . Энергетический баланс циклических процессов растяжение-сокращение показывает, что лишь часть тепловых потерь в петле гистерезиса рассеивается, в то время как значительная часть энергии приходится на изменение внутренней энергии системы. Поэтому в первом цикле растяжение-сокращение изменение внутренней энергии всегда положительно, а в последующих может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от типа и совершенства образующейся фибриллярной структуры.

**В четвертой главе** рассмотрены особенности термодинамики пластической деформации полиэтилена высокой кристалличности. Энергетический баланс циклов растяжения-сжатия показал, что только часть энергии, выделяющейся при механическом гистерезисе на первом цикле, рассеивается как тепло, тогда как значительная ее доля тратится на увеличение внутренней энергии системы. В этом случае изменения энергии в первом цикле являются положительными, а в последующих циклах могут иметь как положительное, так и отрицательное значение, в зависимости от структуры и морфологии формируемой фибриллярной системы. Автор утверждает, что структура этой системы более совершенная и упорядоченная, то внутренняя энергия уменьшается, и формирование более дефектной и менее упорядоченной структуры приведет к увеличению внутренней энергии.

Исходя из вышеприведенного анализа всех частей диссертации, можно заключить, что сформулированные в ней выводы хорошо обоснованы и соответствуют содержанию диссертации.

**Научная новизна исследований, достоверность и обоснованность полученных результатов, выводов и рекомендаций.**

По моему мнению, научная новизна исследования сформулирована автором достаточно скромно.

Среди научных достижений диссертанта хочу отметить следующие.

Во-первых, автором впервые в рамках структурно-термодинамического подхода, основанного на одновременном измерении структуры и теплофизических характеристик деформации (как эластомеров, так и термопластов) с помощью уникального метода деформационной калориметрии, был проведен анализ энтропийного и энергетического эффектов деформации частично-кристаллических полимерных материалов. Во-вторых, в работе установлено несколько принципиально важных для развития физики и химии надмолекулярных соединений фактов. Хочу отметить, что автором установлено, что современные теоретические модели упругости возможно успешно применять для описания механического поведения не только

каучукоподобных, но и частично кристаллических полимеров, что позволяет достигать лучшего понимания механизма образования и состояния сетки молекулярных зацеплений в полимерных материалах. Показано, что в то время, как в низкокристаллических эластомерах деформация имеет гауссов характер, в материалах промежуточной кристалличности (30÷40 %) присутствует перколяционный порог, а сетка сшивания становится более жесткой, что свидетельствует о переходе поведения материала к термопластичному. Вывод автора, что наивысшая плотность сетки молекулярных зацеплений при высоких температурах требует как высокой молекулярной массы материала, так и наличия короткоцепочечных ответвлений – только наличия кристаллических образований недостаточно для создания деформационного упрочнения, подтверждает важную роль эффективных связующих молекул в такой сетке зацеплений. Наконец, важно, что автор не ограничился описанием экспериментальных фактов, а предложил оригинальные модели ориентационной деформации образцов ПЭ различной молекулярной массы, а также изотактичного полипропилена.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций сомнений не вызывают. Обоснованность сформулированных в диссертации выводов и рекомендаций основывается на широком использовании теоретических и экспериментальных данных. Результаты работы прошли авторитетную апробацию на Международных и Всероссийских научно-технических конференциях и в публикациях, в том числе, рекомендованных ВАК РФ. Положения, выносимые на защиту, в полной мере отражаются в опубликованных автором статьях.

Исследование прошло апробацию в проектах, поддержанных Российским научным фондом: №14-13-01402 (Новые эластомеры с регулируемыми физико-механическими свойствами и структурой), №19-13-00391 (Модификация сетки молекулярных зацеплений в новых термоэластопластах с регулируемыми физико-механическими свойствами и структурой в широком температурном диапазоне).

#### **Значимость для науки и практики полученных автором результатов.**

Предложенные в диссертационной работе методические подходы использованы для решения практических задач на предприятиях авиационной, автомобильной, нефтедобывающей отрасли.

Полученные в работе результаты являются стартовой площадкой для прогнозирования необходимых условий синтеза новых полимеров и сополимеров, предназначенных для определенных условий эксплуатации. Важно отметить, что развитый в настоящей работе подход имеет важную коммерческую составляющую. Она заключается в возможности сравнительно дешевой модификации современных крупнотоннажных полимеров компатибилизацией, путем введения сополимеров, значительно повышающих механические и теплофизические свойства материала и, соответственно, качество промышленного продукта. Актуальность такого подхода подтверждается существенным интересом крупных производителей полимерной продукции (DSM, Sabic, Toyota) к исследованиям в представленном направлении.

**Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.** Результаты работы М.Ю.Мещанкиной могут быть рекомендованы для изучения и

внедрения в научных и образовательных организациях, а также на предприятиях, специализирующихся на исследованиях и изготовлении материалов и изделий из термоэластопластов.

**Диссертация не лишена недостатков.**

1. Автор не придерживается четкой терминологии при определении объекта исследования, называя его то термоэластопластом, то термопластичным эластомером (это принято в иностранной литературе), то пластомерами.
2. Не могу согласиться, что «Термопластичные эластомеры принадлежат к классу конструкционных пластмасс» (стр.18).
3. Фраза «Подобная структура напоминает химически сшитые сетки, но характер взаимодействий в ней чисто энтропийный» некорректна. Энтропийной или энергетической может быть природа упругости сеток, а взаимодействия не могут быть энтропийными. Они могут быть химическими или физическими (стр.18).
4. В работе часто используется понятие «модуль» (например, на с. 22 диссертации). В литературе используются разные определения модуля: модуль Юнга; секущий (средний) модуль; дифференциальный (касательный) модуль; комплексный модуль, и др. Если речь идёт о модуле Юнга, то для полиэтиленов он может определяться только в области их обратимой деформации, т.е. меньше 1%. Следует чётко пояснить, о каком модуле речь в диссертации. Желательно также указать, на каком участке кривой растяжения определялся модуль Юнга на рис. 15. и как определялись модули в табл. 3 (с. 69).
5. В таблице 6 (с. 89) для уравнения Муни Ривлина хотелось бы видеть значения параметров  $C_1$  и  $C_2$ , и где-нибудь в тексте дать объяснение, как эти параметры получились из обратимых кривых растяжение-сокращение и каков их смысл.
6. В работе желательно было соблюдать определенные, давно разработанные правила при количественной интерпретации результатов, обусловленные требованиями статистической обработки данных. Например, использовать метод наименьших квадратов при проведении кривых по экспериментальным точкам.
7. Следует отметить небрежность в оформлении диссертации – опечатки, в ссылаках на иностранную литературу иногда используются как английские, так и русские буквы.

Однако указанные недостатки не снижают ценности данной работы.

**Заключение.** Работа М.Ю. Мещанкиной выполнена на высоком уровне и является законченным научным трудом в области исследования надмолекулярной структуры и структурной модификации линейных, разветвленных и сетчатых полимеров. Приведенные результаты можно оценить как актуальные, обоснованные и имеющие большое практическое значение.

Материалы диссертации представлены в виде грамотно и аккуратно оформленного структурированного текста, работа написана доходчиво, автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа соответствует требованиям формулы специальности и пунктам 1,3,6,8 области исследований специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные

соединения». По объему проведенных исследований, их актуальности и практической значимости диссертационная работа Мещанкиной М.Ю. «Термоэластопласты на основе олефинов – структурные изменения и сравнительный анализ теоретических моделей деформационного поведения», полностью соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, поскольку представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой с применением современных методов решена важная научно-техническая проблема установления связи между молекулярным строением стереосополимеров пропилена и сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами с их надмолекулярной структурой и физико-механическим поведением в рамках моделей высокоэластичности для прогнозирования необходимых условий синтеза сополимеров, предназначенных для определенных условий эксплуатации. Работа имеет важное народно-хозяйственное значение, а ее автор Мещанкина Марина Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой химии и технологии переработки эластомеров ФГБОУ ВО РТУ-МИРЭА (институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), д.т.н. (специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов), профессор

119571, г. Москва,  
проспект Вернадского, 78.  
Тел.: 8(495) 246-05-55 (доб. 458)  
[www.mirea.ru](http://www.mirea.ru)  
[lyusova@mirea.ru](mailto:lyusova@mirea.ru)



Люсова Л.Р.

06.05.2020 г.

Подпись Люсовой Людмилы Ромуальдовны заверяю

Первый проректор ФГБОУ ВО РТУ-МИРЭА, д.х.н.



Прокопов Н.И.