

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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.

Развитие современного конструкционного и биомедицинского материаловедения требует создания материалов, обладающих уникальным набором характеристик: память на механические воздействия, повышенные демпфирующие свойства, особая температурная зависимость модуля упругости, высокая степень обратимого сокращения при тепловых воздействиях.

Возможным решением этой проблемы является осуществление тонкой настройки физико-механических свойств материала уже на стадии его синтеза. Тип и соотношение формирующих сетки субъединиц необходимо задавать уже на стадии синтеза материала за счет состава системы, вводимых добавок, определения термодинамических условий формирования сетчатых структур и их изменения в процессе переработки и эксплуатации при воздействии внешних условий. В основе управления надмолекулярной структурой лежит выбор между химическим и физическим сеткообразованием или их сочетанием. Сетка химических связей, образованная ковалентными связями, как и сетка, образованная сильными физическими связями с флуктуационной природой, являются необратимыми в отличие от сетки, образованной слабыми нековалентными взаимодействиями с флуктуационной природой. Можно также регулировать количество зацеплений между макромолекулами. Увеличение густоты сетки химических связей достигается изменением количества или типа сшивающего агента или интенсивности воздействия, как при радиационном сшивании, а для сетки физических связей изменением количества узлов, например, за счет введения большего количества взаимодействующих групп или частиц. Кроме этого, можно регулировать надмолекулярную структуру за счет изменения типа фазового разделения, получая структуру в интервале от мелкодисперсной до грубогетерогенной.

Одно из важных достижений современной химии полиолефинов – применение для их синтеза металлоценовых катализаторов разного типа, которые позволяют в более широких пределах вводить в полиэтилен боковые короткоцепные группы за счет

сополимеризации этилена с высшими α -олефинами, получать полипропилен различного типа стереорегулярности, регулировать молекулярно-массовые характеристики (ММ, ММР), и получать композиционно однородные полимеры различной надмолекулярной структуры с широким спектром механических свойств. Роль узлов трехмерной сетки в них выполняют небольшие кристаллиты, в то время как основная доля полимера находится в высокоэластическом состоянии. При низкой кристалличности (<15%) и, соответственно, малой концентрации узлов сетки молекулярных зацеплений, материалы ведут себя как типичные эластомеры. Для полимеров же с более высокой кристалличностью характерным является упругопластическое поведение. Изменение концентрации узлов сетки молекулярных зацеплений можно осуществлять введением дефектов различного типа и природы. Таким образом, представляется возможным осуществление рационального дизайна полимерных материалов с заданными физико-механическими свойствами.

Этой актуальной проблеме посвящена диссертационная работа М.Ю. Мещанкиной, целью которой является исследование взаимосвязи между молекулярным строением стереосополимеров пропилена и сополимеров этилена с α -олефинами с их надмолекулярной структурой и физико-механическим поведением в рамках моделей высокоэластичности.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследования, четырех глав с обсуждением результатов работы и заключениями к каждой из них, выводов, 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.

Во введении обоснована актуальность выбранного направления исследований и сформулированы цель и задачи работы.

В литературном обзоре рассмотрены структура и состояние сеток молекулярных цепей в полимерных системах, выделены основные параметры, позволяющие охарактеризовать тип и свойства сетчатой структуры, а также классификация и подробное обсуждение ТЭП.

В экспериментально-методическом разделе охарактеризованы исследуемые материалы и примененные методы исследования, описаны примененные математические модели.

Раздел **Результаты и их обсуждение** включает четыре главы.

Глава 1 посвящена исследованию деформации частично кристаллического полипропилена. Исследована серия образцов полипропилена с регулируемой изотактичностью. Рассмотрены структура и свойства полипропилена различной изотактичности, роль различных структурных элементов в механическом поведении материала.

Установлено, что 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. Одновременно различие между поперечными и скользящими узлами сетки зацеплений становится существенным из-за резкого возрастания показателя растяжимости.

В Главе 2 рассмотрена деформация частично кристаллического полиэтилена, модифицированного введением короткоцепных боковых ответвлений в результате сополимеризации этилена с бутеном-1 и гексеном-1. Исследованы структурные изменения, сопровождающие деформирование материала на разных стадиях, проведен сравнительный анализ теоретических моделей механического поведения.

При изучении структурных превращений при ориентационной вытяжке сополимеров этилена с α -олефинами и изотактического полипропилена показано: на начальной стадии происходит разрушение исходной структуры (поворот, проскальзывание и разрушение ламелей в области шейки), при одновременном образовании фибрилл. В дальнейшем наблюдается деформация сформированной фибриллярной структуры – сдвиговые деформации кристаллитов в полимерах высокой молекулярной массы или проскальзывания фибрилл и образование трещин для полимера с низкой молекулярной массой. Плотность аморфных областей значительно увеличивается из-за появления участков с выпрямленными проходными цепями.

Интересным является установленный в работе факт, 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.

Хотелось бы увидеть подобный анализ и для других частично кристаллических систем.

Для объяснения применимости моделей высокоэластичности к деформации частично-кристаллических полимеров в работе был применен метод деформационной калориметрии. Пришли к выводу, что изменения внутренней энергии в таких системах связаны с несколькими различными процессами: разрушением нативной ламеллярной структуры, ее перестройкой в фибриллярную структуру, а также деформацией фибрилл. При деформации, большей, чем $\lambda=2.5$, основная роль переходит к внутримолекулярным конформационным изменениям, в то время как изменение внутренней энергии, связанное с межмолекулярными взаимодействиями, становится пренебрежимо малым.

В Главе 3 рассмотрена термодинамика упругой деформации полиэтилена низкой кристалличности. Проведен анализ термодинамических эффектов одноосной деформации низкокristаллического полиэтилена ЛПЭНП-918 при комнатной температуре и при температуре 70°C, когда увеличение мобильности макромолекулярных цепей приводит к существенному изменению механического поведения материала.

Глава 4 посвящена термодинамике пластической деформации полиэтилена высокой кристалличности.

Исследование термодинамических аспектов деформации ПЭ выявили, что изменение внутренней энергии материала при растяжении обусловлено вкладом нескольких процессов: разрушением исходной ламеллярной структуры, образованием шейки (переход ламель-фибрилла), образованием и деформацией фибрилл. Макромолекулярные цепи в образовавшихся кристаллитах ориентированы вдоль оси действия приложенной силы. Рост кристаллитов сопровождается выпрямлением складчатых участков цепей, что вызывает релаксацию напряжений или быстрое удлинение образца при испытании на ползучесть.

К работе есть некоторые замечания.

- 1) В работе не приводится никакой информации о синтезе образцов полипропилена, которые были использованы в выполненном исследовании. Дается только ссылка на статью Rieger'a с соавторами, где описывается новый разработанный ими "dual side" металлоценовый катализатор, который позволяет контролировать и количественно регулировать стереоошибку в макроцепи при синтезе полипропилена, давая полипропиленовый термоэластопласт.
- 2) Было бы целесообразно проследить связь полученных результатов с особенностями процессов синтеза модифицированных полиэтилена и полипропилена, в регулировании которых кроется возможность управления физико-механическими свойствами получаемых материалов в рассматриваемом в работе направлении.

Сделанные замечания не затрагивают основное содержание работы и носят рекомендательный характер..

В целом автором проведено обширное комплексное исследование, получены новые интересные результаты, важные для развития работ в данном направлении. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с применением высококлассного современного оборудования. Научная новизна и достоверность полученных результатов не вызывают сомнения.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа М.Ю.Мещанкиной является научно-квалификационной работой и представляет собой законченное научное исследование, содержащее решение задачи разработки рационального дизайна полимерных материалов с заданными физико-механическими свойствами. Решение этой задачи важно для развития современного материаловедения в области полимеров. По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Мещанкина Марина Юрьевна – безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Заведующая лабораторией
каталитической полимеризации
на твердых поверхностях,
доктор химических наук
(02.00.06 – Высокомолекулярные
соединения),

12.05.2020



Л.А. Новокшонова

*Людмила Новокшонова Л.А. заверяю
Заместитель директора по научной работе
ФИУ ХФ РАН*



Новокшонова Людмила Александровна
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4; Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.
Семенова Российской академии наук
Тел.: +7(495)939-73-73; e-mail: lnov@chph.ras.ru