



«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор РХТУ им Д.И. Менделеева

Д.х.н., профессор РАН

А.Г. Мажуга

«30 04» 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе **Мещанкиной Марины Юрьевны** «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, поэтому работа М.Ю. Мещанкиной является актуальной.

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. Во-первых, 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. Во-вторых, можно регулировать количество зацеплений между макромолекулами. Увеличение плотности 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. В-третьих, можно регулировать надмолекулярную структуру за счет изменения типа фазового разделения, получая структуру в интервале от мелкодисперсной до грубогетерогенной.

Например, одно из важных достижений современной химии полиолефинов – использование металлоценовых катализаторов, позволяет регулировать не только молекулярные характеристики полимеров: молекулярная масса, полидисперсность и т.п., но и их молекулярную структуру: изменять тип и количество боковых групп в полиэтилене, вводить различные стереоизомеры в полипропилен – как изотактический, так и синдиотактический, и т.д. Полученные таким образом композиционно однородные полимеры характеризуются широким спектром механических свойств и различной надмолекулярной структурой. 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. Разработке такой концепции и посвящена диссертационная работа М.Ю. Мещанкиной – установление взаимосвязи между молекулярным строением стереосополимеров пропилена и сополимеров этилена с α -олефинами с их надмолекулярной структурой и физико-механическим поведением в рамках моделей высокоэластичности. Для решения поставленной научной проблемы необходимо решить ряд конкретных задач: 1) изучить деформацию частично кристаллического ПЭ – определить структурные изменения в материале в процессе его растяжения, провести сравнительный анализ теоретических моделей механического поведения; 2) рассмотреть термодинамические аспекты деформации полиэтилена различной кристалличности; 3) исследовать структуру и физико-механические свойства полипропилена различной изотактичности, определить роль различных структурных элементов в механическом поведении материала.

В работе получен ряд новых интересных результатов, во многом определяющих развитие исследований в данном направлении. В первую

очередь это относится к установлению взаимосвязи между структурными изменениями в материале при его ориентационной вытяжке с его физико-механическими характеристиками. Автором показано также, что современные теоретические модели деформации эластомеров применимы и к растяжению частично-кристаллических полимерных материалов. Использование метода деформационной калориметрии позволило Марине Юрьевне объяснить этот факт – все это составляет научную новизну работы.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, части, посвященной объектам и методам исследования, четырех глав в части «Результаты и их обсуждение», выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка иллюстративного материала, постраничного указателя расположения формул, уравнений и выражений, и списка литературы, изложенных на 117 страницах, включает 41 рисунок, 11 таблиц и 158 библиографических ссылок.

Первую часть работы составляет литературный обзор, который полезен для цельного восприятия работы. включает в себя семь основных разделов. Сначала рассмотрены структура и состояние сеток молекулярных цепей в полимерных системах, выделены основные параметры, позволяющие охарактеризовать тип и свойства сетчатой структуры.

Во втором разделе введено определение термоэластопластов (ТЭП). Термопластичные эластомеры принадлежат к классу конструкционных пластмасс. Спрос на них возрастает благодаря необычной комбинации свойств: в процессе эксплуатации термоэластопласты ведут себя, как типичные эластомеры, например вулканизированные каучуки, но в отличие от них, при переработке ТЭП ведут себя, как термопласты, а значит, их можно перерабатывать всеми характерными для термопластов способами. Сегменты ТЭП могут быть как аморфными, так и кристаллическими; жесткие блоки должны состоять из полимеров с более высокими температурами плавления или стеклования, а гибкие – из полимеров с более низкими температурами переходов. Так, температура стеклования гибких блоков должна быть меньше комнатной. Гибкие блоки отвечают за эластические свойства, в то время как жесткие блоки выступают в роли физических поперечных связей. Подобная структура напоминает химически сшитые сетки, но характер взаимодействий в ней чисто энтропийный.

В последующих разделах дан обзор литературы, касающейся тех классов термоэластопластичных полимеров, исследованию которых посвящена настоящая диссертация: показаны принципиальные особенности структуры и механического поведения полиэтилена (раздел 3), описаны ТЭП на его основе (раздел 4). Пятый и шестой разделы литературного обзора посвящены

структуре полипропилена (раздел 5) и возможностям контроля стереодефектов в структуре его молекул непосредственно в процессе синтеза (раздел 6). В последнем разделе детализированы особенности поведения класса стерео-блоксополимеров на основе полипропилена.

Вторая глава диссертации – экспериментально-методическая. В ней охарактеризованы исследованные материалы (иПП с различной концентрацией атактических дефектов, а также ПЭ различной плотности с варьируемой в широких пределах концентрацией боковых ответвлений – сополимеры этилена с бутеном или гексеном). Кроме того, в главе описаны использованные в работе методы исследования: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК); деформационная калориметрия; физико-механические испытания; рентгеноструктурный анализ в больших и малых углах. В процессе деформирования всех образцов проводили фотографическую съемку образцов, что позволило количественно измерять изменение положения предварительно проставленных чернильных отметок. Специальная процедура обработки снимков позволила определить истинную деформацию и изменение площади сечения деформированных образцов к определенному моменту. Полученные данные были использованы для восстановления истинных кривых нагрузка – удлинение, что позволило применить широкий спектр механических моделей деформации, использованных для анализа поведения материалов в процессе растяжения: Муни-Ривлина, Ховарда-Тэкеря, Арруды-Бойс, скользящих узлов сетки молекулярных зацеплений.

В первой главе части «Результаты и обсуждение» исследованы структура и свойств полипропилена различной изотактичности, показана роль различных структурных элементов в механическом поведении материала. Проведенные исследования позволяют достичь лучшего понимания механизма образования и состояния сетки молекулярных зацеплений в полимерных материалах. 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. Одновременно различие между поперечными и скользящими узлами сетки зацеплений становится существенным из-за резкого возрастания показателя растяжимости.

Во второй главе исследована деформация частично кристаллического полиэтилена, изучены структурные изменения, сопровождающие ориентационную вытяжку ПЭ, проведен сравнительный анализ

теоретических моделей механического поведения частично-кристаллического материала. Методами рентгеновского рассеяния в больших и малых углах, а также дифференциальной сканирующей калориметрии, установлена следующая последовательность изменений при приложении нагрузки: деформирование исходных ламелей ($\lambda = 1 \div 1.2$), их полным разрушением, последующее образование фибриллярной структуры ($\lambda = 1.5 \div 4$), дальнейшее растяжение фибрилл ($\lambda > 6$).

Кроме того, оказалось, что модели, разработанные для описания деформации эластомеров и основанные на учете энтропии деформации полимерных материалов, оказались хорошо применимы и к частично кристаллическим полимерам с кристаллическостью, составляющей по крайней мере 60%. Этот факт представляется весьма удивительным, поскольку деформация таких материалов требует значительной работы для перестройки кристаллической структуры полимера.

Следующие две главы посвящены деформационной калориметрии самого низко- и высококристаллического из изученных материалов соответственно, позволившего провести анализ энтропийного и энергетического вкладов в деформации гетерогенных систем. Используя этот подход, автор оценил свободную энергию деформации, локализованную в аморфных областях и имеющую внутримолекулярную (конформационную) природу, а также определил температурный коэффициент невозмущенных участков макромолекул.

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. Растяжение частично кристаллических полимеров в аморфном состоянии способствует кристаллизации. 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.

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. Если

структура этой системы более совершенная и упорядоченная, то внутренняя энергия уменьшается, и формирование более дефектной и менее упорядоченной структуры приведет к увеличению внутренней энергии.

Список интересных наблюдений и научных достижений автора можно было бы продолжить и далее. К сожалению, в связи с ограниченностью объема данного отзыва, невозможно остановиться на всех деталях исследовательской работы М.Ю. Мещанкиной, и приходится ограничиться лишь перечислением наиболее существенных результатов диссертации, к которым, на наш взгляд, следует отнести следующие положения, сформулированные в выводах работы:

1. Контролируемое введение стереодефектов в макромолекулярную цепь
Установлено, что контролируемое изменение молекулярной структуры полиолефинов (введение стереодефектов в изотактическом полипропилене, а также боковых ответвлений в сополимерах этилена с α -олефинами) в процессе синтеза позволяет регулировать его механическое поведение в широком диапазоне свойств от эластомеров до термопластов. Переход эластомер-термопласт происходит в диапазоне кристалличности 30÷40 % за счет увеличения плотности узлов сетки зацеплений.
2. Изучены структурные превращения при ориентационной вытяжке сополимеров этилена с α -олефинами и изотактического полипропилена: 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.
3. Показано, что теоретические модели высокоэластичности можно успешно применять для описания механического поведения не только каучукоподобных, но и частично кристаллических полимеров. Показано, что механические свойства материалов определяются балансом концентрации постоянных и скользящих узлов сетки молекулярных зацеплений. Анализ деформации при различных температурах позволяет разделить вклад узлов различной природы в механическое поведение материала. При повышении температуры растяжения сополимеров этилена с α -олефинами до 70°C роль лабильных узлов снижается практически до нуля.

4. Применение метода деформационной калориметрии позволило объяснить применимость моделей высокоэластичности к деформации частично-кристаллических полимеров. 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.
5. Значительные тепловые эффекты в образцах ЛПЭНП имеют место лишь на самых ранних стадиях деформации. Именно в этом диапазоне степеней вытяжки для адекватной работы моделей деформации эластомеров необходимо введение дополнительного фактора – модуля податливости Y/λ . В циклах растяжение-сокращение кристаллических полиолефинов лишь часть тепловых потерь в петле гистерезиса рассеивается, в то время как значительная часть энергии приходится на изменение внутренней энергии системы. 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.

По диссертации Мещанкиной М.Ю. можно сделать следующие замечания:

1. В диссертации и автореферате явным образом не раскрыт личный вклад автора. Например, не совсем ясно кем были получены объекты исследований – полимеры и сополимеры в таблицах 1 и 2 на стр. 35 и 36., кем были определены их характеристики, являлось это частью представленной диссертации или нет.

2. На рисунке 17 и в подписи к нему «Зависимость модуля Юнга иПП от степени кристалличности, рассчитанной из макроскопической плотности» не указано, что обозначают красная и черная пунктирные линии, а из текста не совсем ясно по какому принципу каждая из этих кривых аппроксимирует определенные наборы экспериментальных величин для разных полимеров.

3. В автореферате и диссертации отсутствуют фотографии кристаллической структуры исследуемых полимеров, при этом описывается ламеллярная структура (автореферат стр. 13, 17-19; диссертация стр. 81, 96, 99 и т.д.), кристаллиты а также сферолитно-ламеллярная структура. Непонятно, как это все соотносится со сферолитной структурой, характерной для

полиэтилена и полипропилена, и что представляет собой «сферолитно-ламеллярная структура».

4. Большое внимание в работе уделяется зацеплениям, скользящим узлам зацеплений и т.д. В частично кристаллических полимерах роль узлов сетки зацеплений обычно играют кристаллические структуры, поэтому необходимы доказательства адекватного описания используемыми моделями таких структур, так как кристаллические узлы сетки вряд ли можно представить, как скользящие, кроме того, в процессе деформирования наблюдается рекристаллизация.

В целом диссертация хорошо структурирована, написана хорошим корректным языком, легко читается. Тем не менее, в работе присутствуют некорректные ссылки на другие элементы диссертации (например, на стр. 81, 85, 86) и незначительные неточности (например, на стр. в положении 1 отсутствует закрывающая скобка, на стр. 37 последнее предложение не закончено), по тексту присутствуют опечатки. Наличие перечня обозначений величин облегчило бы восприятие работы.

Разумеется, все вышеперечисленные замечания ни в коей мере не снижают высокого научного уровня диссертационной работы М.Ю. Мещанкиной. Более того они носят, в основном, технический и рекомендательный характер.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

Практическая значимость работы не вызывает сомнений, так как ее результаты позволят направленно регулировать механические свойства промышленных полимеров.

С работой следует ознакомить организации, занимающиеся разработкой композиций на основе полиэтилена и полипропилена: ОАО «Институт пластмасс», МИПП НПО «Пластик», ВИАМ, ВолГТУ.

Диссертационная работа М.Ю. Мещанкиной полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно-обоснованные технические и технологические решения по разработке и усовершенствованию полиэтилена и полипропилена, имеющие большое значение для полимерной промышленности, а ее автор Марина Юрьевна Мещанкина, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

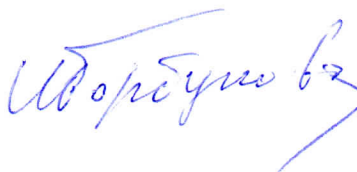
Отзыв утвержден на совместном заседании кафедры химической технологии пластических масс и кафедры технологии переработки пластмасс, протокол № 9 от «30» апреля 2020 г.

Председательствующий на заседании
Декан факультета нефтегазохимии и
полимерных материалов,
доцент кафедры химической технологии
пластических масс, к.х.н.
тел. +7 (499) 978-92-65
isirotin@muctr.ru



Сиротин
Игорь Сергеевич

Заведующий кафедрой
технологии переработки пластмасс,
д.х.н., профессор
тел. +7 (499) 978-97-96
igorbunova@muctr.ru



Горбунова
Ирина Юрьевна

Почтовый адрес: 125047 г. Москва, Миусская пл., дом 9.