

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.085.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «10» сентября 2020 г. № 4

О присуждении Мещанкиной Марине Юрьевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Термоэластопласты на основе олефинов – структурные изменения и сравнительный анализ теоретических моделей деформационного поведения» по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» в виде рукописи принята к защите 25 марта 2020 года, протокол № 2, диссертационным советом Д 002.085.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Мещанкина Марина Юрьевна 1988 г.р., в 2011 г окончила Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова» (119296 г. Москва, пр-т. Вернадского, д. 86) Министерства образования и науки Российской Федерации по специальности по направлению «Химическая технология и биотехнология». С 2011 по 2015 год обучалась в аспирантуре ИСПМ РАН.

В настоящее время работает старшим специалистом по инновациям в ИСПМ РАН.

Диссертация выполнена в Лаборатории функциональных полимерных структур ИСПМ РАН.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук, **Щербина Максим Анатольевич**, ведущий научный сотрудник Лаборатории функциональных полимерных структур.

Официальные оппоненты:

Люсова Людмила Ромуальдовна, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой химии и технологии переработки эластомеров Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова МИРЭА – Российского технологического университета, г. Москва.

Новокшенова Людмила Александровна, доктор химических наук, заведующая лабораторией каталитической полимеризации на твердых поверхностях Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва.

дали положительные отзывы на диссертацию

Ведущая организация Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева в своем положительном отзыве, составленном к.х.н. Сиротиным Игорем Сергеевичем, деканом факультета нефтегазохимии и полимерных материалов, и утвержденном ректором РХТУ им. Д.И. Менделеева, д.х.н. Мажугой Александром Георгиевичем, отмечает, что диссертационная работа Мещанкиной М.Ю. является актуальной в плане разработки концепции взаимосвязи между молекулярным строением стереосополимеров пропилена и сополимеров этилена с α -олефинами с их надмолекулярной структурой и физико-механическим поведением в рамках моделей высокоэластичности. В работе получен ряд новых результатов, определяющих развитие исследований в данном направлении. Это относится к установлению взаимосвязи между структурными изменениями в материале при его ориентационной вытяжке с его физико-механическими характеристиками. Автором показано, что современные теоретические модели деформации эластомеров применимы и к растяжению частично-кристаллических полимерных материалов. Использование метода деформационной калориметрии позволило автору объяснить этот факт - все это составляет научную новизну работы. Проведенные автором исследования позволяют достичь лучшего понимания механизма образования и состояния

сетки зацеплений в полимерных материалах. В отзыве подчеркивается, что модели, разработанные для описания деформации эластомеров, оказались применимы и к частично-кристаллическим полимерам с кристаллическостью 60%. Кроме того, ведущей организацией отмечается, что в диссертационной работе Мещанкиной М.Ю. содержится ряд существенных результатов и научных достижений автора, которые позволят направленно регулировать механические свойства промышленных полимеров.

Однако, в отзыве представлены 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 от степени кристаллическости, 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 ламелярная структура (автореферат стр. 13, 17-19, диссертация стр. 81, 96, 99 и т.д.), кристаллиты, а так же сферолитно-ламелярная структура. Не понятно, как это все соотносится со сферолитной структурой, характерной для полиэтилена и полипропилена, и что представляет собой «сферолитно-ламелярная 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.

Диссертационная работа Мещанкиной М.Ю. написана хорошим корректным языком, легко читается, 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.

На диссертацию и автореферат поступило 8 отзывов:

1. Отзыв к.х.н., заведующего Лабораторией полимерных нанокомпозитов Института нефтехимического синтеза РАН Герасина Виктора Анатольевича положительный. Содержит следующие замечания:
 - В степени кристалличности более некоторой величины растяжение полиолефинов происходит с образованием шейки, и далее практически вся деформация образца проходит в узкой зоне, роста шейки, в которой происходит необратимый процесс пластического течения - разрушение кристаллов и образование фибрилл. Необходимо отметить, что при этом происходит значительное изменение объема образца., поэтому необходимо оговаривать, что расчет истинного напряжения проводили, предполагая, что плотность полимера не изменяется при перестройке структуры в фибриллярную.
 - Неясно, какие участки образца изучали при деформациях от предела текучести до начала участка усиления (см. рис. 24-31 диссертации). В тексте приведены значения только общей деформации образцов.
2. Отзыв д.х.н., декана факультета научно-педагогических кадров и кадров высшей квалификации Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина Гируца Максима Владимировича положительный, замечаний не содержит.

3. Отзыв профессора, д.т.н., генерального директора ООО «ВТР» Загашвили Юрия Владимировича полностью положительный, замечаний не содержит.
4. Отзыв д.т.н., профессора, директора по науке и развитию «ООО Группа Полимертепло» Ковриги Владислава Витальевича положительный. В качестве недостатка отмечается отсутствие упоминания, с продуктами каких фирм работала диссертант.
5. Отзыв к.т.н., доцента кафедры Двигатели и энергоустановки летательных аппаратов Федерального Государственного Бюджетного Образовательного Учреждения Высшего Образования Балтийского Государственного Технического Университета «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова Кузьмина Алексея Михайловича положительный. В качестве замечания отмечается, что все данные в работе представлены без намека на математическую обработку результатов измерений. Встает вопрос о достоверности полученных значений, как автором была определена точность полученных измерений. В общем случае точность измерений оценивают по ряду критериев, ни один из которых в работе не представлен.
6. Отзыв к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника Лаборатории химической физики наноструктур Федерального исследовательского Центра химической физики РАН Озерина Сергея Александровича положительный. Содержит следующие замечания:
 - На рис. 5 автором неудачно выбран масштаб.
 - На графиках отсутствуют статистические погрешности, диссертант ограничился лишь средними значениями.
7. Отзыв к.ф.-м.н., ведущего научного сотрудника Института проблем химической физики РАН Анохина Дениса Валентиновича полностью положительный, замечаний не содержит.
8. Отзыв к.х.н., начальника отдела трубных материалов Управления применения материалов ООО «Группа Полипластик» Фомичевой Татьяны Александровны полностью положительный, замечаний не содержит.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Chvalun S.N., Odarchenko Ya.I., Meshchankina M.Yu., Shcherbina M.A., Bessonova N.P., Deblieck R.A.C., Boerakker M., Remerie K., Litvinov V. Looking for the Simplicity in Polymer Networks – Structure Changes and Comparative Analysis of Theoretical Approaches to Deformation of Semi-Crystalline Polymers // Polymer.- 2018.- V. 157.- PP. 67-78. 10.1016/j.polymer.2018.10.010.
2. Shcherbina M.A., Meshchankina M.Yu., Odarchenko Ya.I., Machat M., Rieger B., Chvalun S.N. From Elastomers to Thermoplasts – Precise Control of Isotactic Propylene Structure and Properties and the Role of Different Structural Elements in its Mechanical Behaviour // Polymer.- 2017.- V. 113. -PP.213-222. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.11.038.
3. Мещанкина М.Ю., Кузнецова Я.А., Щербина М.А., Чвалун С.Н. Биоразлагаемые смеси, полученные реакционным смешением полилактида и полиамида-6 // Высокомолекулярные соединения. Б. -2016.- Т. 58.- №2.- СС. 167-179. DOI: 10.7868/S2308113916020042.
4. Бессонова Н.П., Крашенинников С.В., Коробко А.П., Томилина Е.А., Мещанкина М.Ю., Чвалун С.Н. Структура и свойства низкокristаллических полиолефинов, модифицированных наноалмазами // Высокомолекулярные соединения, Серия А. -2015.- Т. 57.- №6.- С. 544.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью ученых-экспертов, а также наличием у них значительного опыта и научных публикаций в области исследования физико-химических свойств частично-кристаллических полимеров, в том числе термоэластопластов на основе полиолефинов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены **существенные результаты**, обладающие научной новизной, которые заключаются в следующем:

1. 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. Впервые 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 впервые 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

фибрилярную структуру, а также деформацией фибрилл. При деформации, большей, чем 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.

Теоретическая значимость работы. Проведенные исследования внесли существенный вклад в решение фундаментальной проблемы современного материаловедения – развитие научных принципов создания и модификации высокопрочных высокомодульных термоэластопластичных материалов с регулируемой молекулярной структурой (молекулярная масса, состав, стереорегулярность) и физико-механическими характеристиками, установление взаимосвязи между структурой и свойствами полимеров. В результате выполнения работы получены новые данные о механизме и специфике деформационного поведения термоэластопластичных материалов, что позволит дать научно обоснованные рекомендации по направленному изменению их характеристик.

С теоретической точки зрения, сравнительный анализ структуры, физико-механических и теплофизических свойств частично кристаллических полимерных материалов наряду с применением общих современных теоретических подходов (теория эластичности сеток с топологическими

зацеплениями, негауссова статистика полимерных цепей в условиях высокой деформации) к исследованию их деформации важны для дальнейшего развития фундаментальных представлений о природе и механизме высокоэластичности и для лучшего понимания взаимосвязи между структурой и свойствами полимерных систем.

Практическая значимость работы. 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 и представляет большой практический интерес. Актуальность такого подхода подтверждается существенным интересом крупных производителей полимерной продукции к исследованиям в представленном направлении.

Оценка достоверности результатов исследования выявила корректное использование современных физико-химических и физических методов исследования, что обеспечивает достоверность экспериментальных данных и исключает сомнения в правильности и обоснованности выводов диссертанта.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах данной работы, начиная от постановки задач, планирования и проведения экспериментов до анализа, обобщения и интерпретации полученных результатов. Автором лично проведен весь механический анализ образцов, а также его обработка на основе различных теоретических моделей, проведено систематическое исследование зависимости структуры полимерных материалов от их механической деформации.

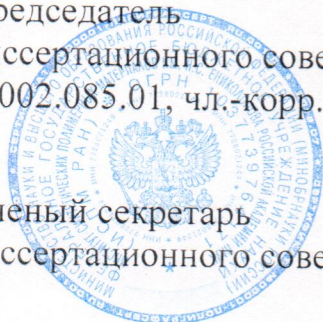
Диссертационный совет считает, что диссертация Мещанкиной М.Ю. соответствует критериям, установленным в п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, а именно представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития химии высокомолекулярных соединений. На заседании диссертационного совета, прошедшем 10 сентября 2020 г., принято

решение присудить Мещанкиной Марине Юрьевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 13 докторов наук, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 14, «против» - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель
диссертационного совета
Д 002.085.01, чл.-корр. РАН

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.



Озерин Александр Никифорович

Солодухин Александр Николаевич

11.09.2020 г.