

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
«Российский химико-
технологический университет»
им. Д.И. Менделеева



А.Г. Мажуга
/А.Г. Мажуга/

12 февраля 2020 года

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО

«Российский химико-технологический университет» им. Д.И. Менделеева

на диссертационную работу

Межеумова Игоря Николаевича

на тему **«Влияние морфологии реакторных порошков**

сверхвысокомолекулярного полиэтилена на их способность к

монолитизации и последующему ориентационному вытягиванию»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы и цели работы

Диссертационная работа Межеумова Игоря Николаевича посвящена изучению влияния морфологии реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) на их способность к монолитизации и последующему ориентационному вытягиванию. В настоящее время в России (АО «ВНИИСВ», г. Тверь) уже запущено опытно-промышленное производство высокопрочного волокна из СВМПЭ с прочностью до 4 ГПа, получаемого по методу гель-формования. Основной недостаток этого метода связан с низкой экологической и противопожарной безопасностью из-за необходимости использования в технологическом процессе растворителя. С другой стороны, из-за высокой вязкости расплава не удастся сформовать волокна непосредственно из расплава СВМПЭ. В связи с этим актуальной проблемой является поиск и разработка новых методов получения сверхвысокопрочных материалов

(волокон и пленок) из СВМПЭ. В качестве перспективного метода, лишенного вышеуказанных недостатков, может быть выделен метод твердофазного формования СВМПЭ, включающий последовательное проведение стадий компактизации, монолитизации реакторных порошков (РП) СВМПЭ и последующей ориентационной вытяжки монолитных пленок. На сегодняшний день, несмотря на большое число исследований, нет единого мнения о том, какие факторы являются определяющими для успешного проведения процесса твердофазного формования РП СВМПЭ: условия синтеза СВМПЭ, размер, форма и внутренняя структура частиц РП, и др. До конца не выяснен механизм компактизации и монолитизации РП.

Возможность и перспективность метода твердофазного формования для создания промышленного производства сверхвысокопрочных нитей из СВМПЭ обусловлена тем, что ранее российским исследователям в лабораторных условиях методом твердофазного формования удалось получить пленочные нити с прочностью 6 ГПа и модулем упругости 220 ГПа, а на пилотной установке лишь с прочностью 2,5 ГПа и модулем упругости 130 ГПа. По-видимому, основными препятствиями являются сложность осуществления непрерывного технологического процесса и интенсивное протекание процессов термомеханической деструкции при переработке СВМПЭ промышленными методами: спекание, горячее прессование и плунжерная экструзия. Этот факт обуславливает необходимость детального изучения строения и свойств СВМПЭ на различных стадиях твердофазного формования, начиная от анализа морфологии исходных РП и кончая характеристикой структуры и упруго-прочностных свойств готовой пленочной нити.

С учетом вышесказанного тематика диссертационной работы Межеумова И.Н. является, несомненно, актуальной как с научной, так и с практической точки зрения.

Основные результаты, их научная новизна и практическая значимость

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и библиографического списка, включающего 164 наименования. Материал изложен на 115 страницах и проиллюстрирован 39 рисунками и 13 таблицами.

Введение смело можно считать образцом написания подобного раздела, в котором четко и лаконично сформулированы такие необходимые для диссертационной работы моменты, как актуальность, научная новизна и практическая значимость, обоснование выбора объектов исследования, цель и задачи работы, позиции автора, выносимые на защиту.

В первой главе, содержащей обзор научной литературы, кратко рассмотрены основные экспериментальные и теоретические результаты, связанные с синтезом и

изучением морфологии РП СВМПЭ, с вопросами упрочнения волокон и пленок из СВМПЭ. Проанализирована связь молекулярного и надмолекулярного строения ориентированных волокон и пленок с их упруго-прочностными свойствами. Рассмотрены имеющиеся сведения о достигнутых результатах по получению сверхвысокопрочных волокон из СВМПЭ как по методу гель-формования, так и путем последовательного проведения процессов компактизации, монолитизации и дальнейшего ориентационного вытягивания монолитных пленок. Представлены области использования высокопрочных волокон и пленок из СВМПЭ и изделий на их основе. В завершающей части главы на основе проведенного анализа имеющихся публикаций поставлены основные задачи исследования.

Во второй главе, рассмотрены объекты и экспериментальные методы исследования. В данной главе обсуждается арсенал методов, используемых автором, среди которых основными являются такие современные инструменты, как оптическая и сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и механические испытания. Предложен новый и оригинальный ИК спектроскопический метод для оценки качества монолитной пленки путем анализа упругого рассеяния света от образца. Совокупность экспериментальных методик, использованных в работе, свидетельствует, на наш взгляд, о грамотном подходе к решению поставленных задач, с одной стороны, и о разносторонней профессиональной квалификации соискателя, с другой. Обращает на себя внимание строгость физического и математического подхода диссертанта к анализу своих результатов. Здесь стоит особенно отметить расчет и анализ факторов, определяющих точность экспериментальных измерений.

В третьей главе представлены основные экспериментальные результаты и их обсуждение. Обоснован подбор РП СВМПЭ с оптимальной морфологией для твердофазного формования, изучены структурные перестройки при компактизации РП СВМПЭ и предложен механизм этого процесса, рассмотрен структурный аспект технологии получения монолитных пленок и создания из них высокопрочных пленочных нитей путем ориентационного вытягивания.

Список интересных наблюдений и научных достижений автора достаточно широк. К сожалению, в связи с ограниченностью объема данного отзыва, невозможно остановиться на всех деталях исследовательской работы Межеумова И.Н. и приходится ограничиться лишь перечислением наиболее существенных результатов диссертации, к которым, на наш взгляд, следует отнести следующие положения, сформулированные в **заключении работы и выводах**:

1. Определена структура частиц РП, благоприятная для осуществления твердофазного формования СВМПЭ.

2. Установлено, что процесс компактизации происходит за счет уменьшения свободного объёма между частицами РП и их сплющивания.

3. Установлено также, что при полном снятии давления с образца происходит возрастание толщины таблетки вследствие высокоэластической деформации СВМПЭ, если образец находился при давлениях P выше 150 МПа. При давлениях $P > 400$ МПа наблюдались необратимые изменения толщины таблетки за счет деструкционных процессов и пластической деформации. Возрастание же толщины таблетки после компактизации в диапазоне 150-400 МПа обусловлено высокоэластической деформацией СВМПЭ.

4. Определены оптимальные условия для монолитизации компактизованных таблеток СВМПЭ.

5. Предложен ИК спектроскопический метод оценки качества монолитизованных пленок СВМПЭ.

6. Установлено, что при закалке ориентированной пленки после вытягивания быстрым охлаждением до комнатной температуры в 1,5-2,5 раза увеличивается прочность и в 4-5 раз возрастает модуль упругости в сравнении с пленкой, подвергнутой отжигу в термокамере.

Следует особо отметить высокое качество оформления диссертации, которая к тому же написана хорошим корректным языком, легко читается. Нельзя также не отдать дань предельной лаконичности изложения материала, позволившей автору вместить в относительно ограниченные рамки значительный пласт экспериментальной информации.

В целом следует отметить высокий уровень экспериментальных результатов, полученных диссертантом, а также грамотную и полную их интерпретацию, которая производит благоприятное впечатление.

Степень обоснованности и достоверность результатов диссертационного исследования

Достоверность представленных в диссертации результатов обусловлена высоким уровнем надежности полученных данных, корректным применением известных теоретических положений физической химии и применением разнообразных и взаимодополняющих современных методов исследования.

По теме диссертации опубликовано: 6 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК РФ; 11 – в других изданиях, трудах и тезисах докладов научных конференций высокого уровня; получено 2 патента на изобретения.

Научные публикации и автореферат полностью отражают содержание и основные выводы диссертации, а положения, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в опубликованных работах.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертационной работы Межеумова И.Н., а также разработанные экспериментальные методики могут быть использованы в научной деятельности ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет» им. Д.И. Менделеева, Института высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург), Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург), Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), ФГБОУ ВО «Томский государственный университет». Кроме того, результаты и выводы могут быть использованы предприятиями Государственной корпорации "Ростех", в частности АО «ВНИИСВ» (г. Тверь), а также предприятиями и научно-исследовательскими институтами, занимающимися синтезом СВМПЭ, получением новых материалов и инновационными технологиями переработки СВМПЭ.

Общие замечания:

Каких-либо серьезных недостатков при прочтении диссертационной работы и внимательном прослушивании доклада, сделанного Межеумовым И.Н. на расширенном коллоквиуме кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, нами не обнаружено. Вместе с тем, после ознакомления с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. Как известно, для СВМПЭ возможны три формы упорядоченности: у насцентного полимера при комнатной температуре наблюдается сосуществование двух кристаллических модификации – моноклинной и ромбической, первая из которых возникает благодаря наличию больших напряжений в системе в процессе синтеза полимера (см. работы Л. Мясниковой и В. Марихина, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург) и плавится при нагревании в области 120°C,

рекристаллизуясь в ромбическую форму. Вторая модификация – ромбическая плавится при 140-145°C, переходя при определенных условиях в двумерную псевдогексагональную мезофазу, а затем в состояние расплава.

Доля моноклинной модификации значительна и может достигать 50%, при этом она может играть весьма существенную роль в таких процессах, как компактизация, монолитизация и ориентационное растяжение. Спрашивается, наблюдалась ли «моноклинка» в настоящей работе и, если да, то, какова ее роль в вышеперечисленных процессах?

2. Максимальное значение достигнутой кратности вытягивания пленки СВМПЭ в настоящей диссертационной работе составляет примерно 22 (например, см. в диссертации рис. 3.13). Это недостаточно высокие значения для получения высокопрочных пленок из СВМПЭ. Вопрос, чем это обусловлено, почему не достигнуты более высокие величины λ порядка 50-70, характерные для СВМПЭ, а возможно и более?

3. На рис. 3.5 диссертации представлена кривая сжатия РП СВМПЭ. Ниспадающий участок кривой при высоких давлениях сжатия $P > 400$ МПа объясняется пластической деформацией и разрушением межфибрилярных связей между частицами реакторного порошка, однако прямых доказательств разрушения химических связей не приведено. Почему?

4. И, наконец, последнее замечание, а точнее рекомендация на будущее. В плане дальнейшего развития настоящей работы соискателю настоятельно рекомендуется использовать не только ДСК, но и другие методы температурного анализа – рентгеноструктурного, ИК-спектрального и т.д., поскольку именно они помогут ответить на многие из интересующих соискателя вопросов.

Разумеется, высказанные замечания ни в коей мере не снижают высокой оценки диссертационной работы Межеумова И.Н., выполненной на современном научном уровне. Оценивая диссертацию в целом, можно констатировать, что автором проведена серьезная исследовательская работа в одной из фундаментальных областей науки. Анализ совокупности результатов, полученных Межеумовым И.Н., позволяет определенно утверждать о том, что соискателем грамотно и квалифицированно решена актуальная научная задача физико-химии полимеров. Вышеперечисленные замечания не подвергают сомнению высокое качество полученных экспериментальных результатов, а также выводов работы и не снижают благоприятного впечатления о диссертационной работе.

Заключение

В диссертации Межеумова Игоря Николаевича представлено комплексное исследование влияния морфологии реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена на их способность к монолитизации и последующему ориентационному вытягиванию, изучен структурный аспект всех стадий процесса твердофазного формования. По своему содержанию, объему выполненной работы, актуальности, полученным результатам, их научной и практической значимости диссертационная работа Межеумова Игоря Николаевича на тему «Влияние морфологии реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена на их способность к монолитизации и последующему ориентационному вытягиванию» соответствует всем требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней (ред. от 28.08.2017)», а ее автор Межеумов И.Н. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Автореферат Межеумова И.Н. содержит 24 страницы и полностью отражает содержание диссертационной работы.

Доклад Межеумова И.Н. заслушан и утвержден на расширенном заседании кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет» им. Д.И. Менделеева 12 февраля 2020 года, протокол № 1.

Заведующий кафедрой химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, доктор химических наук, профессор



Антипов Евгений Михайлович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет» им. Д.И.Менделеева, 125047 г. Москва, Миусская площадь, д. 9, тел. +7 (499) 978-86-60, E-mail: pochta@muctr.ru