

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертации И.Н. Межеумова «Влияние морфологии реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена на их способность к монолитизации и последующему ориентационному вытягиванию», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

В настоящее время в различных областях техники возникла острая необходимость в отечественных высокопрочных волокнах и композитах на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). В РФ (г. Тверь, ВНИИСВ) уже налажено опытно-промышленное производство высокопрочного волокна СВМПЭ по методу гель-формования, однако оно не отвечает современным экологическим стандартам вследствие использования растворителя в технологическом процессе. Поэтому разработка альтернативных методов получения волокон СВМПЭ является перспективной. В частности, в рецензируемой диссертации И.Н. Межеумова, исследуется влияние морфологии реакторных порошков (РП) СВМПЭ на свойства пленок, полученных методом твердофазного формования, включающего этапы компактизации и монолитизации реакторных порошков РП СВМПЭ с последующей ориентационной вытяжкой монолитных пленок, что определяет ее актуальность.

В результате исследований, выполненных И.Н. Межеумовым, впервые определена оптимальная морфология РП СВМПЭ и оптимальные условия их переработки в высокопрочную пленочную нить по методу твердофазного формования. Полученные результаты обуславливают новизну работы. Установленные в работе закономерности и необходимо учитывать при разработке технологии пленочной нити СВМПЭ по методу твердофазного формования, что определяет практическую значимость работы.

Достоверность полученных результатов обеспечена комплексным использованием физико-химических методов, их взаимной согласованностью, а также согласованностью с имеющимися литературными данными.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, содержащего 164 источников. Она изложена на 115 страницах, содержит 39 рисунков и 13 таблиц.

В главе 1 (литературный обзор) последовательно рассмотрены следующие вопросы:

- СВМПЭ как объект исследования
- получение СВМПЭ полимеризацией этилена с использованием катализаторов Циглера-Натта
- Молекулярное и надмолекулярное строение СВМПЭ

- Морфология реакторных порошков СВМПЭ
- Методы переработки СВМПЭ
- Получение волокон СВМПЭ методом гель-формования
- Получение пленочных нитей СВМПЭ безрастворным методом
- Практическое использование волокон СВМПЭ.

Выполненный автором обзор литературы содержит более 140 ссылок. Он является достаточно полным и объективным, затрагивающим практически все аспекты получения и практического использования СВМПЭ.

В результате критического анализа литературы автор выявил ряд вопросов, требующих разрешения:

1. влияние условий синтеза на морфологию РП СВМПЭ; выявление оптимальной морфологии РП СВМПЭ для создания высокопрочных пленочных нитей.
2. Изучение механизма компактизации РП СВМПЭ и определение оптимальных условий процесса.
3. Изучение процесса монолитизации РП СВМПЭ и определение оптимальной температуры, позволяющей получить монолитные пленочные нити.
4. Изучение механизма ориентационной вытяжки монолитных пленочных нитей и определение оптимальных условий процесса; выявление зависимости между их структурой нитей и их механическими свойствами.

Решению этих вопросов и посвящена диссертационная работа И.Н. Межеумова.

Глава 2 посвящена объектам и методам исследования. Описаны

- синтез РП СВМПЭ путем суспензионной полимеризации этилена в углеводородном растворителе с использованием нанесенного титан-магниевого катализатора и АОС.
- получение таблеток компактизованного РП СВМПЭ путем одноосного сжатия
- получение монолитных пленок СВМПЭ путем прессования в условиях двухосного сдвига
- получение пленочных нитей путем растяжения «лопаток», вырубленных из монолитных пленок СВМПЭ.

Представлена информация о приборах и экспериментальных методах исследования РП СВМПЭ: оптическая (ОМ) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), ИК спектроскопия (ИКС), рентгеноструктурный анализ (РСА) и механические испытания. Особое внимание уделено

ИК спектроскопическому методу оценки качества монолитной пленки путем анализа рассеянного от образца света.

Экспериментальные данные автора приведены в **главе 3** «Структурный аспект метода твердофазного формования СВМПЭ».

Морфология

Из предварительного анализа полученных образцов РП СВМПЭ автор делает вывод: морфология РП СВМПЭ влияет на способность к образованию высокопрочных нитей. Поэтому дальнейшие действия автора направлены на определение оптимальной морфологии РП СВМПЭ, позволяющей получать высокопрочные нити.

Исследования методом оптической микроскопии позволили установить, что лишь РП СВМПЭ с размером частиц 58 мкм, синтезированные на катализаторах с малым размером частиц (3.5 мкм), обладают способностью к переработке в высокопрочную нить. Этот же образец (№399) оказался, по мнению автора, оптимальным с точки зрения микрофибриллярной структуры.

Компактизация

Приведены кривые деформации сжатия при получении компактизированных таблеток, иллюстрируемые их СЭМ имиджами, исследовано влияние продолжительности сжатия и молекулярной массы на характер кривых сжатия, а также изучено влияние морфологии РП СВМПЭ на протекание процесса компактизации. Сделан вывод, что образец №399 оптимален для процесса компактизации

Монолитизация

Для исследования монолитизации автор использовал методы СЭМ, ИКС и ДСК. Методом СЭМ обнаружено существование границ раздела. Методом ИКС по светопропусканию определена оптимальная температура монолитизации (135-140°C). Тем же методом оценено распределение рассеивающих частиц в монолитизированной пленке по размеру и степень кристалличности. Показано, что с ростом температуры монолитизации увеличивается средний размер рассеивающих частиц и, тем самым, уменьшается число границ раздела в пленке. Методом ДСК установлено, что при температурах монолитизации 135-145°C происходит перекристаллизация пленок, содержащих преимущественно кристаллиты на складчатых цепях (КСЦ). Установлено, что образец №399 оптимален также и для процесса монолитизации.

Ориентационная вытяжка монолитных пленок

Получены кривые растяжение-деформация для монолитов образца №399 в зависимости от температуры вытяжки, а методом СЭМ исследована происходящая при

этом трансформация морфологии. Показано, что наибольшая кратность вытяжки ($\lambda = 22$) достигается при температуре 135°C, близкой к температуре плавления полимера.

Исследование влияния закалки и отжига пленочных нитей на их молекулярную и надмолекулярную структуру осуществляли методами СЭМ, поляризационной ИКС и РСА. Показано, что ориентационная вытяжка исходной пленки ведет к росту молекулярной ориентации в кристаллической фазе полимера. Закалка ориентированной пленки фиксирует высокие значения степени ориентации молекулярных цепей, а отжиг пленки ведет к снижению степени ориентации.

Замечания


1. При описании результатов исследования методом ОМ не указано количество анализируемых объектов (частиц РП СВМПЭ) на каждой микрофотографии. На рис. 3.2б их явно недостаточно для статистического анализа. Не указан вид функции, описывающей гистограммы. Для характеристики гистограмм обычно используют наиболее вероятное (а не среднее) значение; для ассиметричных распределений оно сдвинуто по отношению к максимуму в сторону больших значений.
2. Хотя образец №399 был выбран автором как оптимальный, на рис. 3.3 отсутствует его СЭМ имидж. При сопоставлении СЭМ имиджей с большим (не указано – каким) увеличением не очевидно, что образец №24 имеет большее число фибрилл по сравнению с образцом №399.
3. При анализе влияния времени релаксации на характер кривой растяжения (с. 79) необходимо пояснить, что понимает автор под термином «время релаксации». Вероятно, оно отличается от общепринятого.
4. Хотя в разделе 2.2.5 описан принцип расчета степени кристалличности и фактора ориентации, на экспериментальных рентгенограммах следовало бы указать компоненты («аморфные» и «кристаллические»), используемые при расчетах.
5. Следовало бы сопоставить данные поляризационной ИКС с данными РСА для пленочных нитей, подвергнутых закалке и отжигу.

Приведенные замечания не влияют на общее положительное впечатление о работе.

Диссертация И.Н. Межеумова является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей научно обоснованные результаты.

По результатам исследований автором опубликованы 6 статей в журналах из списка ВАК, 11 – в других изданиях и тезисах докладов. Получены 2 патента на изобретение. Автореферат, статьи и тезисы полностью отражают содержание диссертации.

Представленная диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г (пп. 9-14), а ее автор – И.Н. Межеумов – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

 17/2/20

Бронников Сергей Васильевич,
доктор физико-математических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия,
профессор,
главный научный сотрудник
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
Тел. +7 812 3236111
e-mail: bronnik@hq.macro.ru

