

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., проф. Сульмана Михаила Геннадиевича

на диссертацию Межеумова Игоря Николаевича

"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

Разработка современных полимерных материалов высокой прочности требует широкого изучения физико-химических особенностей, как процессов полимеризации, так и процессов упрочнения поверхности полимеров. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен является ярким представителем семейства высокопрочных полимеров, обладающим уникальными упруго-прочностными свойствами и низкой температурой стеклования. В настоящее время сверхвысокомолекулярный полиэтилен получают методом гель-формования, однако использование органических растворителей существенно снижает технологичность процесса и существенно повышает себестоимость готовой продукции. Наиболее перспективным методом получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена является метод твердофазного формования, включающий последовательное проведение стадий компактизации, монолитизации реакторных порошков и последующей ориентационной вытяжки монолитных пленок. Однако для успешного внедрения этого метода необходима детальная проработка как физико-химических, так и морфологических особенностей стадий компактизации и монолитизации полимера.

Вышеуказанное, обуславливает актуальность проведенных исследований. Диссертационное исследование Межеумова И.Н. находится в тренде современных тенденций в этой области и заключается в разработке физико-химических научных основ получения высокопрочного сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Основной задачей является комплексное изучение строения и свойств

сверхвысокомолекулярного полиэтилена на различных стадиях твердофазного формования. Для достижения поставленной цели, были успешно решены задачи аналитического, теоретического и прикладного планов: Выявлена оптимальная морфология реакционных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Установлены оптимальные параметры синтеза для создания такой морфологии реакционных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Изучены механизмы компактизации реакционных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена в условиях комнатной температуры и определение оптимальных условий для компактизации реакционных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена в таблетки. Установлено влияния температуры, времени и приложенного давления на качество получаемых монолитных пленок, являющихся прекурсорами для создания высокопрочной пленочной нити. Выяснено влияния температуры и кратности ориентационного вытягивания пленок реакционных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена на их структуру и механические свойства. Изучено влияния закалки ориентированных пленок на их упругопрочностные свойства.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые за последние десятилетия в изучении процесса получения высокопрочных полимеров, существует целый перечень нерешенных проблем как теоретического, так и прикладного характера.

Научная новизна выполненного исследования заключается в установлении новой морфологии частиц реакционных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена, оптимальной для изготовления на их основе высокопрочной пленочной нити. Определены тип и условия синтеза реакционных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена с оптимальной морфологией для получения пленочной нити с наиболее высокими упруго-прочностными свойствами. Впервые выявлен механизм компактизации реакционных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена, заключающийся в уменьшении свободного объема между частицами. Впервые предложен ИК спектроскопический метод оценки качества монолитизованных пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Определена оптимальная температура ориентационной вытяжки

монолитных пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена, составляющая 135 °С. Впервые установлено влияние закалки ориентированной пленки на существенное возрастание ее упруго-прочностных характеристик, обусловленное медленными релаксационными процессами в макромолекулах сверхвысокомолекулярного полиэтилена, по сравнению с обычным полиэтиленом.

Работа построена традиционным образом состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Текст изложен на 115 страницах, включает 39 рисунков и 13 таблиц, список литературы содержит 164 наименования использованных источника.

Во введении дана постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

В первой главе («Литературный обзор»), проведен глубокий анализ источников информации по рассматриваемой проблеме. Проведенный обзор достаточно широк (164 источника), и он доказывает необходимость комплексного подхода к изучению теоретических и практических аспектов получения высокопрочных полимеров.

Во второй главе работы («Объекты и экспериментальные методы исследования») приведены основные методы и методики проводимых исследований, включая методики получения и модификации полимерных материалов высокой прочности.

Третья глава «Структурный аспект твердофазного формирования сверхвысокомолекулярного полиэтилена» содержит основные результаты проведенной работы. В ходе проведенной работы установлено, что реакционные порошки, синтезированные на катализаторах с низким содержанием титана в катализаторе 0,3 %, обладают слабой способностью к ориентационному вытягиванию, причем с повышением у них молекулярной массы с 4,2 до $7,7 \cdot 10^6$ г/моль достигаемая кратность вытяжки (коррелирующая с прочностью) снижается с 14,7 до 5,5; реакционные порошки, синтезированные на катализаторах с малым размером частиц (3,5 мкм) (№399), обладают способностью к переработке в высокопрочную нить с максимальной разрывной прочностью на уровне около 3

ГПа. Более детальный анализ морфологии частиц реакционных порошков, отражающий их тонкое строение, с помощью метода сканирующей электронной микроскопии, показал, что: - морфология реакторных реакционных порошков, синтезированных на нанесенных титан-магниевого катализаторах при вариации режимов полимеризации, оказывает определяющее влияние на их способность к образованию высокопрочных волокон; высокопрочные нити могут быть получены из реакционных порошков со слабо фибриллярным строением со средним размером частиц $60 \div 90$ мкм и размером субчастиц $10 \div 15$ мкм.

В выводах подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских съездах, симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 19 печатных работ, в том числе 6 в изданиях, рекомендованных ВАК, получено 2 патента РФ на изобретения. Содержание опубликованных работ в полной мере отражает сущность проведенных исследований. Результаты проделанной работы в полной мере отражены в автореферате.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

Вопросы по содержанию диссертации:

1. Был ли произведен расчет ошибок проводимых измерений, и каковы они для основных исследованных величин?
2. Возможно ли применение других методов упрочнения поверхности сверхвысокомолекулярного полиэтилена? Почему автор не рассматривал возможность применения ультразвука для ускорения процесса компактизации сверхвысокомолекулярного полиэтилена?
3. Каковы основные структурные изменения, происходящие в процессе компактизации сверхвысокомолекулярного полиэтилена?
4. Возможно ли построение математической модели процесса компактизации сверхвысокомолекулярного полиэтилена на основе полученных автором практических результатов?

5. Какие релаксационные процессы возникают в сверхвысокомолекулярном полиэтилене после прекращения процесса растяжения, и как они влияют на остаточную прочность в течение длительного периода использования полимера?
6. В описаниях методов ДСК и ИК спектроскопии указывается, что оба метода использовались для определения степени кристалличности полиэтилена. В чем смысл определения одного параметра при помощи двух методов?
7. В разделе 3.3.2 «Исследование процесса монолитизации РП СВМПЭ методом ИК спектроскопии» отсутствует детальное обсуждение полученных ИК спектров с привязкой к структуре самого полимера. В ИК спектрах отсутствует детальная привязка полос поглощения.

Замечания:

1. Используемая в диссертационной работе литература, указанная в списке к диссертации, датируется материалами до 2013 года (кроме собственных публикаций автора диссертации).
2. В тексте диссертации присутствуют орфографические ошибки.
3. С. 33, строка 9 В предложении «Наивысшие достижения достигнуты при реализации процессов формования высокомолекулярных полимеров через гель-состояние, что связано с трудностью, из-за высокой вязкости расплава, переработки гибкоцепных полимеров формованием из расплава.» крайне трудно найти сутевую часть в связи со сложной структурой и наличием тавтологии.
4. Рис. 1.4. крайне размытый и нечеткий.
5. Рисунок 1.5 также крайне нечеток.
6. С. 37 строка 20 присутствует несогласование в числе: «декалин или ксилол, с образованием пористого волокна, пригодное для ориентационного вытягивания с высокой кратностью».
7. В предложении с. 38 строка 20 «Так нить после экструзии имела структуру типа шиш-кебаб» отсутствует ссылка на источники.

8. Пункт 1.8 «Области практического использования высокопрочных волокон СВМПЭ» был достаточно широко рассмотрен во введении в разделе актуальность исследований. Наличие отдельного пункта для рассмотрения практического применения СВМПЭ является необоснованным.
9. Рисунок 1.8 слабо отражает области применения СВМПЭ.
10. С. 53, 2-5-й абзацы «Достигнутые результаты обеспечивают, на наш взгляд, возможность и целесообразность осуществления проекта по организации в РФ первого промышленного производства высокопрочных нитей из СВМПЭ и легких композиционных материалов нового поколения на их основе. Реализация проекта позволит..... и т.д.». Говорят о необходимости реализации проекта в области производства СВМПЭ, а не о необходимости проведения диссертационного исследования на эту тему.
11. На рисунке 2.6, с. 59 изображен сверлильный станок, хотя в подписи к рисунку сверлильный станок обозначается как пресс. Возможно, сверлильный станок использовался в качестве прессы, но тогда какое давление можно было создать таким оборудованием?
12. С. 60, строка 1, повтор слов «исследовали с помощью с помощью».
13. С. 97, последний абзац «Характеристики монолитизированных при 135 и 180 °С пленок РП № 399, подвергнутых ориентационному вытягиванию в режимах отжига и закалки в интервале температур 60-180 оС, полученные по формулам», сами формулы отсутствуют в работе.
14. Список работ автора в автореферате, опубликованных по теме диссертации, не соответствует ГОСТ 7.0.11 – 2011 «Диссертация и автореферат диссертации», а именно не прописаны все опубликованные автором 19 работ, а прописаны только 6 публикаций в журналах списка ВАК или приравненных к ним.

Указанные замечания носят дискуссионный характер, не затрагивают существа работы и основных выводов.

По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия по п. 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ.», по п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», по п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Диссертант Межеумов Игорь Николаевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», доктор химических наук по специальности 02.00.04, профессор

 Сульман Михаил Геннадьевич

Подпись заверяю:

ученый секретарь ученого совета ТвГТУ

д.т.н., проф. А.Н. Болотов

(Гербовая печать)  2020 г.



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственной технической университет» (ТвГТУ)

170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22

Тел.: +7(4822)789348

E-mail: sulmanmikhail@yandex.ru