

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИНХС РАН

чл.-корр. РАН

А.Л. Максимов

«29» ноября 2021 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу Дайюба Тарека на тему «Влияние параметров надмолекулярной структуры сверхвысокомолекулярного полиэтилена на физико-механические свойства материалов с ориентированной структурой», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — физика конденсированного состояния

Диссертация Дайюба Тарека выполнена на кафедре физической химии НИТУ «МИСиС». Данная работа посвящена описанию механизмов трансформации надмолекулярной структуры сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в процессе термоориентационного упрочнения.

Актуальность. Полимеры и композиты на их основе занимают все большее место в ряду конструкционных материалов, вытесняя традиционные материалы. И если традиционные полимерные материалы обладают свойствами в десятки раз худшими, чем металлы и керамические материалы, то для инженерных полимеров свойства уже сопоставимы. Создание особой надмолекулярной структуры позволяет улучшить прочностные характеристики в 100 и более раз.

В диссертационной работе разработаны механизмы ориентационного упрочнения ориентированных лент из крупнотоннажных марок СВМПЭ, позволяющие достигать высоких механических и трибологических свойств, а

также минимизировать эффект кавитации; в частности, показано, что ПЭ-воск выступает в роли межмолекулярной смазки. Построены физические модели ориентационного упрочнения СВМПЭ в зависимости от механизма деформации надмолекулярной структуры полимера, описывающие вероятность возникновения эффекта кавитации. В процессе кристаллизации ксерогелей СВМПЭ благодаря присутствию ПЭ-воска происходит увеличение степени кристалличности и формирование ламеллярной кристаллической структуры с высокой предрасположенностью к термоориентационной вытяжке. На основе разработанного метода получения ориентированных лент СВМПЭ получены высокоориентированные материалы прочностью до 1,3 ГПа и модулем упругости до 57 ГПа.

Научная новизна заключается во впервые проведенной кристаллизации растворенных макромолекул СВМПЭ на поверхности ориентированных кристаллов СВМПЭ в условиях сверхкритического диоксида углерода, в результате чего получена надмолекулярная структура типа шиш-кебаб с высокой степенью кристалличности и отсутствием аморфной фазы между дисками.

Достоверность и обоснованность результатов исследований

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных исследовательских методов и оборудования, систематическим характером проведения экспериментов, измерений и обработки данных, а адекватным выбором методик, а также отсутствием противоречий в экспериментальных данных.

Экспериментальный и теоретический материал хорошо изложен, степень обоснованности научных положений, выводов, сформулированных в диссертации, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы были опубликованы в 9 статьях из перечня ВАК и входящих в базы данных Web of Science и Scopus.

Полнота изложения материалов диссертации

Диссертация включает в себя введение, раскрывающее актуальность выбранного исследования; обзор литературы, посвященный рассмотрению основных сведений о структуре СВМПЭ технологиях его переработки в высокопрочные материалы, влиянию функциональных добавок на способность СВМПЭ к ориентированию; основной раздел, включающий методики, результаты экспериментов и их обсуждение; выводы; библиографический список из 192 источников. Диссертационная работа изложена на 147 страницах, состоит из 5 глав, содержит 56 рисунков и 13 таблиц.

Общее содержание работы достаточно полно отражено в рисунках и таблицах, а основные результаты подробно обсуждены в основном разделе и обобщены в выводах.

Обзор литературы довольно информативен и актуален, содержит большое количество ссылок на свежие работы в предметной области диссертации.

Объекты и методы исследований описаны достаточно полно.

В первой главе диссертационной работы представлен литературный обзор, раскрывающий тему исследования. В обзоре довольно полно раскрыты свойства, структура и области применения СВМПЭ. Описаны основные способы переработки СВМПЭ в готовые изделия, приведены плюсы и минусы этих способов переработки. Подробно описан эффект кавитации, возникающий в аморфно-кристаллических полимерах при приложении растягивающих напряжений, основные причины его возникновения и способы

снижения интенсивности этого эффекта. Сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе были описаны использованные материалы, методики получения экспериментальных образцов и методы исследований. В качестве основного материала исследований использованы СВМПЭ двух марок (ММ 1 и 5 МДа), надмолекулярная структура которых модифицировалась ПЭ-воском со средней молекулярной массой 4 кДа, содержанием 0,01–20 мас.%. Для армирования высокоориентированных лент СВМПЭ были использованы графеновые нанопластинки, функционализированные полианилином, при содержании 0,01–4 мас.%, введенные методом твердофазного смешения с использованием высокоэнергетической мельницы планетарного типа.

Для термоориентационной вытяжки лент СВМПЭ были разработаны три различных режима ориентирования, отличающихся между собой степенью вытяжки на различных этапах.

Исследования, направленные на изучение кристаллизации СВМПЭ в условиях сверхкритического диоксида углерода были проведены на ориентированных в ксилоле при повышенной температуре лентах СВМПЭ, с последующим замещением ксилола на сверхкритический диоксид углерода и кристаллизацией растворенных макромолекул СВМПЭ на кристаллах КВЦ.

В третьей главе диссертационной работы исследована надмолекулярная структура исходных реакторных порошков СВМПЭ и их ксерогелей, характеризующаяся большим количеством фибриллоподобных тяжей, соединяющих пластинчатые кристаллы, что препятствует получению высокоориентированных лент. Добавление ПЭ-воска в СВМПЭ способствует получению ксерогелей с однородной ламеллярной структурой, а при концентрациях 0,5–2 мас.% приводит к значительному увеличению их степени кристалличности. Это позволило диссертанту предположить появление эффекта межмолекулярной смазки, повышающего подвижность

макромолекул СВМПЭ и формированию ксерогелей с однородной структурой. Показано, что добавление ПЭ-воска значительно снижает эффект кавитации в СВМПЭ и позволяет получить высокоориентированные ленты прочностью до 1,3 ГПа и модуль упругости до 57 МПа.

Для описания механизмов термоориентационного упрочнения СВМПЭ разработаны физические модели, основанные на хорошо известных механизмах протекания деформации в кристаллической фазе – межламеллярные и внутриламеллярные скольжения. Разработанные модели использованы для предсказания возникновения эффекта кавитации при термоориентационном упрочнении СВМПЭ. Для снижения кавитации возникновения эффекта кавитации в СВМПЭ было предложено использовать сдвиговое скольжение кристаллографических плоскостей вдоль плоскости [100] по механизму внутриламеллярного скольжения в начальный момент деформации ксерогелей СВМПЭ под действием сдвигающих напряжений при предварительной прокатке ксерогелей на вальцах до деформации 100 %. После активации внутриламеллярного скольжения в ксерогелях СВМПЭ, согласно разработанным физическим моделям, можно использовать приложение одноосных растягивающих напряжений, так как сформированная микрофибрилярная структура в ксерогелях СВМПЭ создает касательные напряжения на кристаллической фазе, что способствует дальнейшей ориентации кристаллитов СВМПЭ по преимущественному механизму внутриламеллярного скольжения. При такой схеме ориентации ксерогелей СВМПЭ эффект кавитации возникает на более поздних этапах вытяжки. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили, значительное снижение эффекта кавитации.

В четвертой главе диссертационной работы рассмотрено влияние добавления ГНП/ПАНИ на структуру, механические и трибологические свойства ориентированных лент СВМПЭ. К главным результатам четвертой

главы диссертационной работы можно отнести увеличение интенсификации эффекта кавитации в СВМПЭ на 120÷320 % при добавлении ГНП/ПАНИ. Диссертант сделал предположение, что в процессе смешения ГНП/ПАНИ распределяются по поверхности частиц СВМПЭ, благодаря чему происходит ухудшение диффузии макромолекул СВМПЭ между соседними частицами. В результате термоориентационной вытяжки слабые связи между соседними частицами СВМПЭ способствуют более интенсивным процессам разделения фибрилл. Увеличение интенсивности эффекта кавитации привело к снижению механических свойств высокоориентированных лент СВМПЭ. Наибольшие значения предела прочности 1080 МПа были получены при минимальной концентрации ГНП/ПАНИ 0,01 мас.%.

Трибологические испытания продемонстрировали значительное снижение коэффициента трения и увеличение износостойкости в направлении ориентации лент СВМПЭ, в результате появления высокоориентированного состояния макромолекул. Улучшение трибологических свойств лент СВМПЭ, в результате приобретения высокой степени ориентации макромолекул, было объяснено увеличением общей жесткости материала, и как следствие, снижением деформационной составляющей коэффициента трения, а также отсутствием необходимости переориентации макромолекул СВМПЭ по направлению трения. Сформированная фибриллярная структура в высокоориентированных лентах СВМПЭ способствует сопротивлению усталостной прочности материала при трении. Роль ПЭ-воска в снижении коэффициента трения и увеличении износостойкости была объяснена его ролью в качестве межмолекулярной смазки.

В пятой главе диссертационной работы представлены результаты кристаллизации растворенных макромолекул СВМПЭ на поверхности кристаллов КВЦ в условиях сверхкритического диоксида углерода. Кристаллизация макромолекул на поверхности кристаллов КВЦ приводит к

формированию надмолекулярной структуры шиш-кебаб. Отличительной особенностью полученной надмолекулярной структуры шиш-кебаб является отсутствие аморфной фазы между ламеллярными дисками. Степень кристалличности, полученных таким образом материалов СВМПЭ, достигает 95 %. За счёт отсутствия аморфной фазы между ламинарными дисками в надмолекулярной структуре шиш-кебаб формируется текстурированная пористость в материале СВМПЭ. Сформированные пары характеризуются овальной формой и размером пор от 0,2 мкм до 4 мкм.

К научным достижениям диссертанта можно отнести следующее:

- Успешное проведение гель-формования при концентрации 30 мас.% (по сравнению с получением гомогенного раствора СВМПЭ через эмульсию с концентрацией СВМПЭ 3%–20% в традиционном методе), что потребовало разработки дополнительных подходов, направленных на модифицирование исходной надмолекулярной структуры СВМПЭ.

- Построена физическая модель формирования текстурированной пористой структуры в СВМПЭ. Регулируя условия кристаллизации макромолекул СВМПЭ, можно контролировать размер ламеллярных дисков в структуре шиш-кебаб, и соответственно, размер пор.

Вместе с тем, по диссертационной работе Дайюба Т. имеются следующие замечания:

- 1) Введение ПЭ-воска в планетарной мельнице могло сопровождаться механодеструкцией СВМПЭ с соответствующим снижением его молекулярной массы и механических свойств, однако в работе подробно исследована только надмолекулярная структура СВМПЭ, данные по молекулярно-массовому распределению отсутствуют.
- 2) Не показано, что использованный режим предварительной прокатки (110С, деформация до 100%) наиболее эффективен при подавлении кавитации.
- 3) Формула для максимальной степени вытяжки (3.1 с.86) выведена в литературе для СВМПЭ в диапазоне 10^4 – 10^7 Да. Допустимо ли ее применение в смесях с таким высоким (10-20 мас.%) содержанием ПЭ-воска массой 4 кДа? Как согласуются экспериментальные и расчетные значения $\lambda_{\text{макс}}$?
- 4) Почему увеличение степени вытяжки не всегда приводит к повышению механических показателей (с.87, табл.3.1)?
- 5) Какова была погрешность измерения температуры при ДСК образцов (с.95, рис.4.3; автореферат с.17, рис.10)? Наблюдаемые отличия по температуре плавления почти укладываются в пределы погрешности для большинства калориметров; хотелось бы видеть исходные термограммы.
- 6) Вывод 1: «Внутриламеллярное скольжение в кристаллической фазе способствует росту кристаллической фазы в плоскости 002 и протекает без эффекта кавитации в аморфной фазе» — чем подтверждается это заявление? Определяли ли методом РСА размер кристаллов СВМПЭ в направлении 002?
- 7) Определяли ли плотность полученного пористого СВМПЭ?

- 8) (Глава 5) Возможно, что кристаллизация СВМПЭ происходит в ксилоле, а не в сверхкритическом CO_2 .
- 9) (Глава 5) Судя по микроснимкам все структуры «шиш-кебаб» в пористых лентах СВМПЭ имеют практически одинаковые размеры. Как это можно объяснить?

В целом, высказанные замечания не снижают общей ценности работы. Диссертационная работа Дайюба Т. на тему «Влияние параметров надмолекулярной структуры сверхвысокомолекулярного полиэтилена на физико-механические свойства материалов с ориентированной структурой» является самостоятельной, завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно-обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значение для развития отрасли современного полимерного материаловедения.

Диссертационная работа Дайюба Т. соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842) и требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете "МИСиС"», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Считаем, что диссертационная работа по объему проведенных исследований, качеству их проведения, достоверности полученных результатов, научной и практической значимости соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Дайюб Тарек заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «физика-конденсированного состояния», по которой проходит защита диссертации.

Отзыв, диссертация и автореферат Тарека Дайюба рассмотрены на заседании секции «Высокомолекулярные соединения» при Ученом совете Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), протокол №6 от 29.11.2021.

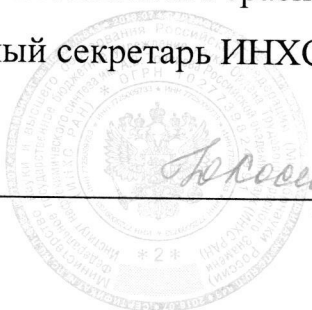
Заведующий лабораторией №7 «Полимерных нанокомпозитов»,
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена
Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева РАН, кандидат химических наук Герасин В.А. 

Адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, ИНХС РАН.
Телефон 8(495)647-59-27*169, e-mail: gerasin@ips.ac.ru

Подпись кандидата химических наук, заведующего лабораторией
Виктора Анатольевича Герасина заверяю,

Ученый секретарь ИНХС РАН,

д.х.н.



Ю.В. Костина