

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.116.01 (Д 002.085.01) НА
БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА 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 «25» мая 2023 г. № 3

О присуждении Мягковой Кристине Зурабовне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Влияние деформации в матрице из пластичного металла на механические свойства полимерных композиционных материалов» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 23 марта 2023 года, протокол № 2, диссертационным советом 24.1.116.01 (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 Мягкова Кристина Зурабовна 04.05.1989 г.р. в 2012 г. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии» (ныне «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»), г. Москва. С июня 2015 г. является соискателем по направлению подготовки 04.00.00 – «Химия» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» в лаборатории структуры полимерных материалов ИСПМ РАН. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории структуры полимерных материалов ИСПМ РАН.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории структуры полимерных материалов ИСПМ РАН, была рекомендована к защите на заседании Ученого совета ИСПМ РАН 22 ноября 2022 г., протокол № 12).

Научный руководитель – **Баженов Сергей Леонидович**, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ФГБУН Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН), г. Москва.

Официальные оппоненты:

Алентьев Александр Юрьевич, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории № 29 Мембранного подразделения ФГБУН Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), г. Москва.

Ефимов Александр Валерьевич, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник Кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук», (ИБХФ РАН), в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., профессором, заведующим лабораторией физико-химии композиций синтетических и природных полимеров Поповым Анатолием Анатольевичем, и утвержденном директором ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук», д.х.н., профессором Курочкиным Ильей Николаевичем, отмечает актуальность диссертационной работы Мягковой К.З., посвященной влиянию деформации в матрице из пластичного металла на механические свойства полимерных композиционных материалов. Работа представляет собой исследование влияния деформации в матрице из пластичного металла на деформационное поведение полимеров и дисперсно-наполненных композитов на их основе.

Анализ диссертационной работы Мягковой К.З. позволяет заключить, что автором было проведено систематическое исследование влияния деформации в матрице из пластичного металла на механические свойства аморфных и аморфно-кристаллических полимеров и композитов на их основе. После

плоскостной деформации в полимерах с различной фазовой морфологией наблюдается сильное деформационное размягчение. Исключение составляет полибутиленсукцинат адипинат (полимер торговой марки «Бионол») и композиты на его основе. Впервые на примере полипропилена, наполненного частицами SiO_2 , показано, что уменьшение размера частиц до некоторого критического значения приводит к подавлению отслоения по термодинамическим причинам.

Показано, что при деформации в матрице из пластичного металла, хрупкие до обработки полимерные материалы приобретают пластичность.

В работе Мягковой К.З. исследовано влияние деформационной моды на механические свойства ненаполненных полимеров. Полимеры были выбраны с разной фазовой структурой и различным химическим строением – частично-кристаллические полипропилен, полибутиленсукцинат адипинат, полиэтилентерефталат и аморфный поликарбонат.

Также описано влияние деформационной моды на механические свойства дисперсно-наполненных полимеров. В качестве полимерной матрицы были выбраны частично-кристаллические полипропилен и полибутиленсукцинат адипинат, полимеры со сходной фазовой структурой, но с разным эффектом влияния деформации в матрице из пластичного металла. Показано, что ориентационная вытяжка подавляет хрупкое разрушение наполненных композитов при последующем деформировании.

В отзыве ведущей организации высказаны следующие замечания:

1. Отсутствие данных об изменении кристалличности полипропилена при ориентации в металлической матрице.
2. Вызывает вопрос точность измерения кристалличности ПП. Она кажется низкой, несмотря на достаточно высокий модуль упругости. Автору следовало бы проверить точность измерения степени кристалличности другими методами.
3. Не выяснена причина неожиданно сильного деформационного размягчения ПП и ПЭТФ при ориентации в плоскости плёнки.

Диссертационная работа Мягковой Кристины Зурабовны полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

На автореферат диссертации поступили положительные отзывы:

1. Отзыв к.х.н., главного специалиста Лаборатории №15 «Спектральных исследований» ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук», Орлова Евгения Николаевича, положительный. Содержит следующие замечания:

- В тексте присутствуют незначительные опечатки.
- Изображения приспособлений трудны для прочтения.

2. Отзыв д.ф.-м.н., заведующего лабораторией механики сложных жидкостей ФГБУН «Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук» Рожкова Алексея Николаевича положительный. Содержит замечание:

- Автореферат имеет недостатки. Автор часто использует сокращения терминов, что затрудняет чтение автореферата.

3. Отзыв д.ф.-м.н., главного научного сотрудника, руководителя лаборатории «Механика полимеров и композиционных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук» Владимира Евгеньевича Юдина положительный, содержит замечания:

1) При описании используемых в работе полимеров почему-то не указаны их температуры переходов, например температуры стеклования и плавления. Более того, эти температуры никак не учитываются при деформации полимеров, которая для всех полимеров в металлической матрице почему-то ведется только при комнатной температуре. Есть этому какое-то объяснение?

2) Хотелось бы видеть в конце работы некую схему улучшения

механических свойств полимерных материалов, получаемых в виде блоков, пленок или волокон, и которую бы можно было предложить для технологов. Или предложенные методы деформации полимеров в металлической матрице рассчитаны только на отдельные экземпляры образцов и не могут быть встроены в непрерывный технологический процесс?

Данные замечания носят в большей степени рекомендательный характер и не затрагивают основных положений, выносимых на защиту диссертации.

Соискатель Мягкова Кристина Зурабовна имеет 4 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации – 4 статьи в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, в которых изложены Основные результаты диссертации. Результаты работы были представлены в качестве стендовых и устных докладов на 6 российских и международных конференциях: XXVI Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 20 сентября – 1 октября 2014 г.); XXII международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2015» (Москва, 13 – 17 апреля 2015 г.); V Всероссийская с международным участием конференция и школа для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Москва, 4 – 9 октября 2015 г.); XXIV международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2017» (Москва, 10 – 14 апреля 2017 г.); X международная конференция молодых учёных по химии «Менделеев 2017» (Санкт-Петербург, 4 – 7 апреля 2017 г.); VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 7 – 10 ноября 2017 г.).

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. The influence of planar orientation on mechanical properties of filled poly (butylene succinate) / Monakhova (Myagkova) K.Z., Kechek'yan A.S., Bazhenov S.L. // Polymer Science. – Series A. – 2019. – Т. 61. – №4. – С. 499-503. (WoS, IF = 1.143).

2. Unstable necking due to deformation softening of poly (butylene succinate) / Kechek'yan A.S., Monakhova (Myagkova) K.Z., Bazhenov S.L. // Doklady Physical Chemistry. – 2019. – Т. 485. – №3. – С. 317-320. (WoS, IF = 0.638).

3. Strain softening of polypropylene films during biaxial orientation / Kechek'yan A.S., Monakhova (Myagkova) K.Z., Bazhenov S.L. // Doklady Physical Chemistry. – 2021. – Т. 499. – №1. – С. 67-69. (WoS, IF = 0.638).

4. Effect of the size of particles on their adhesion in composite polypropylene/SiO₂ / Monakhova (Myagkova) K.Z., Kechek'yan A.S., Meshkov I.B., Bazhenov S.L. // Polymer Science. – Series A. – 2021. – Т. 63. – №2. – С. 162-171. (WoS, IF = 1.143).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью ученых-экспертов, и наличием у них научных публикаций в области исследования физико-механических свойств полимерных композиционных материалов.

Диссертационная работа Мягковой Кристины Зурабовны посвящена изучению влияния деформации в матрице из пластичного металла на механико-прочностные свойства полимеров, а также на поведение дисперсно-наполненных композиционных материалов в зависимости от деформационных мод. В работе показано, что деформация в матрице из пластичного металла является эффективным методом подавления хрупкого разрушения полимеров и наполненных композитов. Выявлено, что при уменьшении размера частиц SiO₂ наблюдается изменение адгезионного поведения частиц наполнителя. Впервые показано, что частицы субмикронного размера по термодинамическим причинам не способны отслаиваться от полимерной матрицы. В работе показано, что в полимерах, разрушающихся на стадии возникновения и развития шейки, деформация в матрице из пластичного металла приводит к стабилизации роста шейки и, как следствие, к устойчивому пластичному деформированию, а деформационное упрочнение полимера определяется в основном его ориентацией, а не дополнительным высокоэластичным напряжением сетки упругих зацеплений.

Актуальность темы. В настоящее время разработаны методы синтеза полимерных материалов разнообразных типов, но лишь их незначительная часть производится в промышленных масштабах. Наполнение является одним из основных способов модификации полимеров. Целью введения в полимерный материал жестких неорганических частиц обычно является увеличение модуля

упругости материала, термостойкости, износостойкости при трении, придания ему специфических свойств: электропроводности, магнитных, оптических. Важным направлением в производстве полимерных материалов является придание им огнестойкости, для чего конструируются композиты, где в качестве наполнителей используют антипирены. Однако создание таких композитных материалов иногда сопровождается потерей необходимых механико-прочностных свойств, и они становятся хрупкими.

Для решения данной проблемы используют пластификацию – в полимер вводят вещества-пластификаторы, которые повышают пластичность и эластичность полимера. Пластификация, как метод производства полимерных материалов с особыми свойствами получила широкое распространение, но при этом остается потребность в создании методов улучшения механических свойств полимерных материалов, не меняя кардинально их состава. Помимо композиционных материалов проблема хрупкости существует и для многих индивидуальных полимеров. Решение этой задачи связано с изменением деформационного поведения полимерных материалов.

Цель диссертационной работы Мягковой К.З. заключалась в исследовании влияния деформации в матрице из пластичного металла на механические свойства полимерных материалов и композитов на их основе.

Научная новизна полученных результатов. Исследовано влияние деформации в матрице из пластичного металла на механико-прочностные свойства полимерных материалов и композитов на их основе. Показано, что частицы малого размера (наночастицы) по термодинамическим причинам не способны отслаиваться от полимерной матрицы. Критический размер частиц определяется вязкостью адгезионного разрушения, его типичная величина составляет примерно 1 мкм. Существование критического размера определяется тем, что энергия отслоения пропорциональна квадрату диаметра частицы, а высвобождаемая при отслоении упругая энергия пропорциональна кубу диаметра частицы. Кроме того, в работе Мягковой К.З. выявлено, что деформационное упрочнение полимера определяется ориентацией полимера, а не дополнительным высокоэластичным напряжением сетки упругих зацеплений, а трехмерная деформация при сжатии приводит к сильному

деформационному размягчению ПП, ПЭТФ и ПК. Так же доказано, что трехмерное деформирование при сжатии полибутиленсукцинат адипината подавляет образование шейки, что как следствие, приводит к исчезновению автоколебаний при растяжении образца. Впервые экспериментально подтверждено, что при отсутствии шейки в матричном полимере дисперсно-наполненный композит пластичен.

Практическая значимость работы: Показано, что проведение деформации в матрице из пластичного металла полимеров и наполненных композитов на их основе позволяет подавить хрупкость полимерных изделий, что представляет практический интерес для различных процессов их переработки.

Диссертация Мягковой К.З. соответствует пунктам 4, 7, 8 и 10 паспорта научной специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и отрасли науки – химические. Результаты работы были опубликованы в виде 4 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Материалы работы также были представлены в виде устных и стендовых докладов на 6 международных и всероссийских конференциях.

В публикациях и докладах диссертанта подробно изложены основные положения и содержание проведенных теоретических и экспериментальных исследований. Это полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г. (с изменениями и дополнениями, внесенными Постановлением Правительства Российской Федерации №426 от 20 марта 2021 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие замечания и заданы дополнительные вопросы:

1. Как были сформированы образцы для проведения трехмерной деформации при растяжении?
2. Наблюдалось ли при проведении трехмерной деформации при растяжении, что полимер выходит из фильеры быстрее, чем металл?

3. Какое практическое значение работы?
4. Как можно объяснить, что с помощью пластической деформации можно подавить хрупкое разрушение образца? Что будет происходить, если использовать непластичную матрицу?
5. Почему частицы при деформации в матрице из пластичного металла агрегируют?
6. Как измеряли вязкость адгезионного разрушения?
7. Почему в качестве пластичного металла использовался выбранный сплав?
8. В работе предполагается, что частицы наполнителя сферические. Что было бы, если бы использовали асимметрические частицы наполнителя?
9. В работе описаны исследования с применением различных частиц наполнителя. Каким образом выбирали эти частицы?
10. На разных слайдах изображена сетка сдвига с разным углом. От чего зависит величина угла?

Соискатель Мягкова К.З. согласилась с высказанными замечаниями, ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Были подготовлены плоские образцы в пленке, из пленки вырезали полоску, для которой из металла готовили специальное ложе, куда закладывали образец. Далее образец продавливался через фильеру.
2. При проведении трехмерной деформации при растяжении наблюдалась однородная деформация по всей поверхности образца, разделение полимера и металла не происходило.
3. Практическое применение метода еще не реализовано в полной мере, но, например, при применении метода трехмерной деформации при растяжении были получены данные об улучшении газоразделительных свойств. Также было отмечено, что при деформации в матрице из

пластичного металла полимера, наполненного электропроводящими частицами, наблюдается анизотропия электропроводности.

4. Хрупкие до обработки материалы приобретают пластичность вследствие возникновения полос (плоскостей) сдвига, являющихся основным структурным элементом, посредством которого реализуется механизм пластической деформации. Использование пластичной матрицы является обязательным условием метода, так как оно приводит к однородной деформации.
5. Частицы агрегируют не при деформации в матрице из пластичного металла, а еще на этапе приготовления наполненного композита.
6. Значения вязкости адгезионного разрушения брали из справочника, в данном случае для композита опирались на значение вязкости адгезионного разрушения оксида кремния.
7. Выбранный сплав обладает пластичностью, позволяющий достигнуть однородной деформации исследуемого полимера.
8. В данной работе использовали именно сферические частицы, анизометрические частицы не исследовали. Возможно, при использовании анизометрических частиц, они будут ориентироваться в матрице.
9. Выбирались частицы наполнителя, которые различались по форме и химическому составу, предполагая возможность проследить особенности влияния нового метода деформации в матрице из пластичного металла на механические свойства полимерных композиционных материалов.
10. При одноосной пластической деформации, полосы (плоскости) сдвига возникают под углом, близким к 45 градусам. При дальнейшей деформации величина углов сдвига зависит от степени деформации. Метод трехмерной деформации при сжатии в матрице из пластичного металла — это особенный случай, при котором происходит ламинарное течение и, соответственно, угол между полосами сдвига составляет 0 (ноль) градусов.

Исследование Мягковой К.З. выполнено на высоком научном уровне. Результаты диссертационной работы вносят заметный вклад в развитие науки и технологии в области получения и переработки высоконаполненных полимерных композиционных материалов.

Диссертационный совет считает, что диссертация Мягковой К.З. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. В диссертации Мягковой К.З. решена научная задача, имеющая большое значение для развития научно-технологических основ получения и переработки высоконаполненных полимерных композиционных материалов. На заседании диссертационного совета, прошедшем 25 мая 2023 г., принято решение присудить Мягковой Кристине Зурабовне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек из 18 человек, входящих в состав, из них 14 докторов наук, участвовавших в заседании, проголосовали: «за» - 14, «против» - 0, воздержавшихся нет.

Председатель
диссертационного совета
24.1.116.01 (Д 002.085.01),
чл-корр. РАН, д.х.н.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.

25.05.2023 г.



 Озерин Александр Никифорович
Борщев Олег Валентинович