

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

**Мельникова Алексея Петровича**

на тему: «Исследование процессов структурообразования полимеров методами нанокалориметрии и синхротронной нанофокусной рентгеновской дифракции»

по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Диссертационная работа Алексея Петровича Мельникова посвящена экспериментальному изучению «процессу структурообразования», а точнее процессам плавления-кристаллизации по сути дела одного полимера поли(триметилен-терефталата) (ПТМТФ). Выбор именно этого объекта диссертант объясняет наиболее интересным и пока необъяснимым с точки зрения фундаментальной науки сложным механизмом плавления ПТМТФ. Эта «сложность» заключается в том, как справедливо отмечает диссертант, анализируя литературные источники, что при плавлении, в зависимости от условий кристаллизации, сканы ДСК этого полимера могут демонстрировать множественные пики плавления, что, вообще говоря, типично и для других «полужёсткоцепных» полимеров. В диссертации, кстати, было бы вполне уместным определить в самом начале изложения, **какие полимеры диссертант относит к «полужёсткоцепным»**, чтобы придать названию диссертации больше определённости.

Настоящая диссертационная работа открывает удивительные возможности применения новых методов, таких как нанокалориметрия, а также методов рентгеновской дифракции и оптической микроскопии, совмещенных с нанокалориметром, для исследования полимерных материалов, что является весьма актуальной задачей. Действительно, глубокое исследование структуры и теплофизических свойств полимеров с развитой надмолекулярной структурой открывает новые возможности их применения в таких перспективных областях, как аддитивные технологии (3-х мерная печать) или нанокompозиты.

Одной из главных задач диссертационной работы было выяснение вопроса о возможности применения метода нанокалориметрии в сочетании с методами рентгеновской дифракции и микроскопии для объяснения процессов, протекающих при изменении микроструктуры в ходе быстрых нагревов образцов полимеров, обладающих феноменом множественного плавления, что представляет несомненный интерес для фундаментальной науки. Кроме того, результаты диссертационной работы А.П.Мельникова имеют и практический интерес, поскольку определяют не только область температур, при которых можно получать конкретные полимерные изделия, но и физико-механические свойства самих этих изделий в широком диапазоне температур.

В частности, полученные в ходе работы результаты, могут ответить на ряд вопросов: а) о природе множественного плавления ряда частично-кристаллических полимеров; б) о влиянии скорости нагрева и охлаждения таких полимеров при формовании материала на структуру материала и, соответственно, его свойства; в) о принципиальной важности разработки новых методов исследования полимеров, таких как нанокалориметрия, для прогнозирования свойств новых высокотехнологичных материалов.

**Диссертационная работа** изложена на 138 страницах печатного текста и включает 82 рисунка и 3 таблицы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3-6), заключения, благодарностей и выводов, а также списка цитируемой литературы (117 наименований) и приложения.

**Первая глава** диссертации посвящена обзору литературных данных. В ней достаточно подробно освещаются вопросы термодинамики кристаллизации и плавления полимеров, представленные в разнообразных литературных источниках – от классических монографий до публикаций в научных журналах. Особое внимание в этой главе уделено кристаллизации полимерных материалов из расплава: подробно описаны процессы первичной нуклеации, роста ламеллярных кристаллов и образования сферолитов. То есть, в целом, написанный обзор является достаточно полным и демонстрирует

хорошее знакомство автора с литературой по рассматриваемому вопросу.

Однако, связь обзора литературы с постановкой задачи выглядит весьма опосредованной, по крайней мере, с двух позиций. Во-первых, хотелось бы видеть обзор публикаций, в которых отражены некие особенности кристаллизации и плавления жёсткоцепных или полужёсткоцепных полимеров, поскольку диссертант относит исследуемый им ПТМТФ именно к таким. Во-вторых, было бы вполне уместным в этой связи пояснить на примере тех же публикаций, почему метод нанокалориметрии крайне необходим для исследования процессов плавления и кристаллизации этих полужёсткоцепных полимеров.

Методика эксперимента изложена во второй главе. В работе был применен достаточно широкий набор физических методов исследования, необходимых автору диссертации для решения поставленных задач. Среди них следует назвать, в первую очередь дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) в её классическом варианте и сверхбыструю калориметрию на чипе или нанокалориметрию, нано- и микрофокусную рентгеновскую дифракцию, оптическую микроскопию. В этой главе подробным образом описана экспериментальная установка, созданная в лабораторных условиях на базе факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ, так называемый «Нанокалориметр». К основным заслуге диссертанта, кроме всего прочего, можно отнести, безусловно, расширение экспериментальных возможностей нанокалориметра путём его совмещения с оптической микроскопией и рентгеновской дифракцией. Судя по подробному описанию установки, диссертант проявил здесь высокие качества экспериментатора, работающего на самом современном уровне. Чтение этой части диссертации вызывает желание обратиться к диссертанту с просьбой, использовать его замечательное оборудование для исследования своих, синтезируемых в лаборатории, частично-кристаллических полимеров, имеющих также множественные пики плавления.

**Третья глава** диссертации посвящена исследованию процессов структурообразования и феномена множественного плавления образцов ПТМТФ с использованием метода ДСК в её классическом варианте, то есть с навеской образца порядка нескольких миллиграмм и скоростями подъема температуры не более 500 К/мин. Особенности множественного плавления ПТМТФ можно обнаружить, как показано в эксперименте, уже в варианте стандартного прибора Perkin-Elmer DSC-8000. Было установлено, что даже скоростей порядка 500 К/мин недостаточно для того, чтобы предотвратить рекристаллизацию образца ПТМТФ и однозначно объяснить наблюдаемые особенности (расщепление) пиков плавления этого материала.

**Четвёртая и последующие главы** посвящены, по сути дела, демонстрации уникальных возможностей сверхбыстрой (из-за скоростей нагрева-охлаждения образца не менее 50 000 К/мин) калориметрии на чипе или нанокалориметрии (из-за возможности использования навески образца, измеряемой в нанограммах). Особое место в этой главе уделяется методике калибровки нанокалориметрических сенсоров и методике оценки массы экспериментальных образцов, где диссертант также демонстрирует **надежность полученных в диссертации экспериментальных данных**. Совмещение нанокалориметра с оптической микроскопией позволяет установить любопытный факт отклонения линейной зависимости Хоффмана–Уикса, возможно, как предполагает автор, связанного со сложным механизмом процесса плавления закристаллизованных образцов именно полужесткоцепных полимеров, таких как ПТМТФ.

**В пятой главе** для лучшего понимания процессов, происходящих при кристаллизации и последующем нагреве образцов ПТМТФ диссертантом весьма продуктивно использовано уникальное сочетание нанокалориметрии и нанофокусной рентгеновской дифракции. Эта глава, в которой сфокусированы все достижения экспериментальных методик, разработанных или освоенных в процессе работы диссертантом, позволяет ответить на вопрос, поставленный в диссертации - являются ли процессы плавления-рекристаллизации

единственной причиной возникновения феномена множественного плавления. Достаточно убедительно показано, что разница в термодинамических стабильностях кристаллов ПТМТФ обусловлена не толщиной кристаллов, как это предполагалось раньше, а, возможно, механическими напряжениями, которые испытывают кристаллы со стороны аморфных областей.

В **шестой главе** описаны исследования фазовых превращений ПТМТФ при помощи *in-situ* совмещения нанокалориметрии и микрофокусной рентгеновской дифракции, поскольку в предыдущих главах было убедительно показано, что калориметрия сама по себе никак не может ответить на вопросы, связанные с описанием изменения структуры образцов в ходе плавления. Оригинальность этой главы обусловлена разработкой экспериментальных методик, в ходе которых были получены теплофизические данные с одновременным отслеживанием эволюции структуры образцов методами рентгеновской дифракции. Вывод этой (шестой) главы совпадает с выводом предыдущей о том, что, даже при наличии одной популяции кристаллов, в ходе нагревов можно получить несколько пиков плавления из-за возможного механического воздействия на кристаллы со стороны аморфных областей. Следует особо подчеркнуть, что это лишь предположение диссертанта со ссылкой на уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Вероятно, подтверждение этого предположения потребуют дополнительных надёжных результатов эксперимента с использованием комплексного метода.

Достоверность полученных автором результатов и выводов не вызывает сомнений, поскольку определяется использованием различных методик измерений и большого количества наработанных образцов, что позволило получить коррелирующие друг с другом данные.

В качестве замечаний и вопросов к диссертационной работе А.П.Мельникова хотелось бы отметить следующее:

1) Стр. 72, вверху. Непонятно из каких соображений автор диссертации делает предположение, что выбранный им полимер ПТМТФ «обладает замечательными механическими свойствами, так как он сочетает в себе

преимущества поли(этилен терефталата) (ПЭТФ) и поли(бутилен терефталата) (ПБТФ)». Желательно было пояснить это «предположение».

2) На той же стр. 72 не совсем корректно величины  $M_n$  и  $M_w$  диссертант называет «средней молекулярной массой» и «средним молекулярным весом». Принято, обычно, называть  $M_n$  и  $M_w$  «среднечисленной молекулярной массой» и «средневесовой молекулярной массой».

3) Стр. 95. Непонятно каким образом или с помощью какого метода на рисунке 95 диссертант определял «точку начала плавления». Желательно это пояснить, поскольку далее строится линейная зависимость Хоффмана–Уикса и делается значимый вывод о необычном «отклонении линейной зависимости температуры плавления от температуры кристаллизации расплава из-за сложного композитного характера пика плавления».

4) На рисунках 3.4 - 3.6 с использованием «классической» ДСК показано, что основной пик плавления ПТМТФ находится в области  $\sim 225^\circ\text{C}$ . Непонятно, почему на рис.5.3 на кривой нанокалориметра этот «основной» пик плавления соответствует уже температуре  $\sim 185^\circ\text{C}$ ? Может быть необходимо в случае нанокалориметра при испытаниях на больших скоростях нагрева/охлаждения вводить поправку на «температурный градиент», о котором диссертант пишет на стр. 105 диссертации?

5) Остальные замечания отмечены в тексте отзыва «жирным шрифтом».

Сделанные замечания, а также вопросы к диссертанту не умаляют его заслуг, а также достаточно высокого качества представленных им экспериментальных результатов и теоретических моделей.

В целом представленная диссертация является законченной научно-исследовательской работой, в которой решена главная задача – доказана актуальность разработанного комплексного метода исследования с использованием нанокалориметрии, рентгеновской дифракции и микроскопии для анализа структуры высокотехнологичных полимеров, к которым, в частности, относится и ПТМТФ. Проведенное в период аспирантской работы А.П. Мельникова исследование может послужить хорошим заделом не только

для анализа новых полимерных материалов со сложной надмолекулярной структурой и, соответственно, со сложным поведением в процессе их плавления/кристаллизации, но и для отработки регламента переработки таких полимеров в полезные изделия, например, с использованием современных аддитивных технологий. Результаты диссертационной работы А.П.Мельникова целесообразно использовать при проведении научно-исследовательских работ на физическом и на химическом факультетах МГУ им. М.В.Ломоносова, в Институте высокомолекулярных соединений РАН, а также в других научных и научно-образовательных учреждениях.

Опубликованные в открытой печати статьи и тезисы конференций целиком и полностью соответствуют содержанию работы. Таким образом, диссертация А.П. Мельникова соответствует всем критериям, установленным в п. 2 «Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова» от 27 октября 2016 года, а её автор Алексей Петрович Мельников несомненно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

**Официальный оппонент,**  
 Заведующий лабораторией «Механика полимеров и композиционных материалов»  
 Федерального государственного учреждения науки Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН),  
 доктор физико-математических наук по специальности 01.04.19 – физика полимеров,  
 Адрес: 199004, Санкт-Петербург  
 В.О. Большой проспект, 31  
 Интернет: [www.macro.ru](http://www.macro.ru)  
 Телефон: (812) 323-5065  
 E-mail: [yudin@hq.macro.ru](mailto:yudin@hq.macro.ru)

Владимир Евгеньевич Юдин

10 ноября 2017 г.

