

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Мельниковой Софьи Дмитриевны на тему: «Компьютерное моделирование многослойных полимерных пленок на основе полилактида», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Козэкструзионные полимерные пленки представляют собой новый тип полимерных материалов, имеющий широкие перспективы использования в различных областях промышленности и техники, включая микроэлектронику, сельское хозяйство, изготовление упаковочных материалов для пищевой и медицинской промышленности. Ключевыми преимуществами многослойных козэкструзионных пленок по сравнению с традиционно используемыми многослойными упаковочными материалами заключается в возможности использования для их производства одноэтапного непрерывного технологического процесса без использования клеевых составов, что делает такие пленки более безопасными при использовании, более экологичными в производстве, а также при переработке и утилизации. При этом, комбинируя в составе пленок полимеры различного строения, можно гибко варьировать их эксплуатационные характеристики, добиваясь необходимых механических, теплофизических и газобарьерных характеристик.

Диссертационная работа С.Д. Мельниковой посвящена исследованию с использованием методов компьютерного моделирования многослойных козэкструзионных пленок на основе полилактида – биоразлагаемого полимера, широко используемого для изготовления компостируемых полимерных пленок. На основании подробного изучения свойств нескольких модельных систем, различающихся по составу и структуре, в работе установлено влияние ряда факторов (совместимости полимеров в чередующихся слоях, толщины слоев, состояния полимеров в слоях) на свойства материалов, а также определены молекулярные механизмы, определяющие взаимосвязь свойств пленок с их составом и строением, что обуславливает **актуальность и практическую значимость** проведенных исследований.

В работе впервые разработан подход к изучению транспортных, механических и теплофизических свойств многокомпонентных многослойных полимерных пленок с применением полноатомного компьютерного моделирования. С использованием разработанных моделей и методики моделирования изучена взаимосвязь свойств исследуемых систем с их составом.

Диссертационная работа в целом имеет классическую структуру, изложена на 129 страницах и состоит из списка сокращений, введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Диссертация включает 9 таблиц, 27 рисунков и 1 приложение, список литературы состоит из 150 источников.

Во **введении** сформулированы актуальность темы исследования, определены цель и задачи исследования; описаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведена информация об апробации работы и публикациях по теме диссертации, структуре диссертации, основных положениях, выносимых на защиту, личном вкладе автора.

Первая глава диссертации содержит обзор литературы по тематике диссертационного исследования, в котором проведен анализ современного состояния области получения, применения и исследования свойств полимерных козэкструзионных пленок. Существенное внимание уделено анализу различных факторов, влияющих на

свойства таких материалов, связанных с составом, структурой и состоянием полимеров в чередующихся слоях пленок. На основании проведенного литературного обзора обосновано направление исследований в диссертационной работе.

Вторая глава посвящена детальному описанию используемых в работе моделей и методики моделирования исследуемых систем. Приведены состав и строение полимеров, использованных для построения модельных многослойных пленок; определены и обоснованы параметры полимерных цепей, используемых в моделировании. Подробно описана методика моделирования, начиная от создания начальных конфигураций систем до получения модельных многослойных пленок с требуемыми параметрами состава и толщины слоев. Приведено обоснование валидности используемых методов на основании сопоставления структуры и плотности исследуемых полимеров с экспериментальными данными.

Последующие главы диссертации посвящены изложению и анализу результатов, полученных непосредственно в ходе диссертационного исследования.

В третьей главе рассматриваются структура и теплофизические характеристики изученных многослойных полимерных пленок.

На основании изучения временной эволюции распределения полимеров в объеме пленке и глубины межслоевой диффузии полимеров установлены основные закономерности в структуре пленок. Показано, что устойчивая во времени слоистая структура характерна только для пленок, состоящих из несовместимых полимеров: полилактида (ПЛА) и полиэтилена (ПЭ), тогда как для пленок на основе ПЛА с более совместимыми поли-3-гидроксibuтиратом (ПГБ) и полибутиленсукцинатом (ПБС) удастся наблюдать только метастабильные состояния, при которых глубина межслойной диффузии полимеров остается постоянной, а слоистая структура сохраняется в течение некоторого промежутка времени. Анализ диффузионного поведения полимеров при этом показал, что для пленок ПЛА/ПЭ, в отличие от ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПБС наблюдается анизотропия подвижности цепей, связанная с наличием границы раздела фаз между полимерами в пленке.

Определение значения температуры стеклования пленок на основании результатов моделирования позволило установить, что в целом пленки из более совместимых полимеров по теплофизическим характеристикам близки к смесям полимеров: для них характерна одна температура стеклования промежуточная по отношению к температурам стеклования компонентов пленки, тогда как для пленок из несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ наблюдается два температурных перехода.

В четвертой главе содержатся результаты, полученные при анализе механических характеристик изученных материалов. При этом рассмотрено два режима деформации полимерных пленок, а именно режим продольного растяжения пленок в плоскости слоев и режим сдвиговой деформации пленок также в плоскости слоев.

В случае одноосного растяжения пленок для всех материалов, образованных как несовместимыми полимерами ПЛА/ПЭ, так и более совместимыми ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПБС было обнаружено повышение модуля упругости пленки при уменьшении толщины отдельных слоев. Было показано, что причина повышения механических характеристик в обоих случаях связана с ограничением подвижности полимерных цепей в пленках. Однако, в случае ПЛА/ПЭ она была вызвана компактизацией полимерных клубков в пленке при уменьшении толщины слоев, а в ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПБС – увеличением объемной доли

межфазных областей при уменьшении толщины слоев, что также приводит к снижению подвижности полимерных цепей. Вместе с тем стоит отметить, что повышение модуля упругости при растяжении было характерно только для пленок ПЛА/ПЭ с низкой степенью кристалличности полиэтилена, тогда как для пленок с ПЭ в частично кристаллическом состоянии изменения модуля упругости при уменьшении толщины слоев не наблюдалось.

При рассмотрении сдвиговой деформации пленок было обнаружено, что модуль упругости при сдвиге слабо зависит от толщины слоев в пленке. На основании анализа локальных атомных деформаций при сдвиге было показано, что они вновь отличаются для случаев несовместимых и совместимых полимеров в слоях. В первом случае для пленок ПЛА/ПЭ развитие деформации начиналось с более податливого слоя ПЭ, тогда как в случае других пленок деформация развивалась практически по всему объему сразу. Также интересна показанная особенность сдвиговой деформации пленок с частично-кристаллическим ПЭ в составе, в которых локальные деформации возникают сначала в аморфных областях ПЭ, а затем распространяются по всему объему слоя.

Пятая глава, посвящена анализу диффузии трех типов газов: кислорода, углекислого газа и водяного пара в рассмотренных многослойных полимерных пленках.

Исследование распределения диффундирующих молекул CO_2 , O_2 и H_2O в пленках показал, что в общем они определяются растворимостью соответствующего газа в полимерах. Так для воды и углекислого газа, имеющих низкую растворимость в ПЭ наблюдалось крайне неравномерное распределение молекул по объему пленки. Тогда как в случае с кислородом распределение оказывалось более равномерным. Также был обнаружен только небольшой эффект толщины слоев полимера на распределение диффундирующих молекул в объеме многослойной пленки.

Вместе с тем, для пленок ПЛА/ПЭ был обнаружен и проанализирован эффект анизотропии диффузии молекул O_2 и CO_2 , заключающийся в значительной разнице коэффициентов диффузии вдоль плоскости слоев в пленках и в направлении нормали к плоскости слоя. Автором было показано, что возникновение этого эффекта на молекулярном уровне связано одновременно с двумя факторами: существенной разницей в размерах элементов свободного объема в двух контактирующих полимера, а также более низкой подвижностью цепей ПЛА по сравнению с подвижностью цепей ПЭ. Совокупность этих факторов и приводит к возникновению затруднений при переходе молекул газа через границу слоев и, как следствие, может приводить к улучшению барьерных характеристик многослойных пленок по сравнению с монокомпонентными пленками.

В целом можно заключить, что диссертационная работа **Мельниковой С.Д.** представляет целостное и законченное научное исследование. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Вместе с тем к работе можно сформулировать ряд вопросов и замечаний:

- представляется неудачной формулировка «при большом объеме межфазных областей» (пункт 2 раздела научная новизна, стр. 8) и «с большим объемом межфазных областей» (пункт 2 положений, выносимых на защиту, стр. 9), так как объем межфазной области растет как по мере роста толщины слоя, так и с увеличением площади контакта различных слоев;
- поскольку совместимость макромолекул определяется не только относительным содержанием, но и степенью полимеризации при обсуждении литературных данных

совместимости ПЛА и ПБСА (стр. 16) следовало явно указать молекулярно-массовые и иные характеристики исследованных систем;

- обсуждение зависимости степени полимеризации перехода в полимерный режим по температуре стеклования желательно было дополнить значениями $Tg(\infty)$ и константами К в уравнении Флори-Фокса для всех исследованных в работе макромолекул;
- представляется важным было провести масштабирование системы и представить в работе результаты (исследовать зависимость свойств многослойных пленок при увеличении размера ячейки, числа макромолекул в слое и т.д.) по крайней мере для одной пары исследованных систем.

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности диссертации и положительной оценки работы.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в научных рецензируемых журналах, а также представлено 7 докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

В целом считаю, что диссертация Мельниковой Софьи Дмитриевны «Компьютерное моделирование многослойных полимерных пленок на основе полилактида» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук и соответствует критериям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а её автор, Мельникова Софья Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Заведующая лабораторий компьютерного моделирования макромолекул Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, доктор физико-математических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), профессор

Василевская Валентина Владимировна

119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Лаборатория компьютерного моделирования макромолекул

Тел.: +7 (499) 135-92-02; e-mail: vvvas@ineos.ac.ru

Подпись сотрудника В. В. Василевской заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН
кандидат химических наук



Гулакова Е.Н.

09.09.2016