

Заключение диссертационного совета
24.2.422.01 на базе ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный
университет» Министерства науки и высшего образования Российской
Федерации, по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 15 апреля 2022 г. № 6

О присуждении Кожановой Марии Юрьевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Влияние облучения электронами высоких энергий на структуру и механические свойства полимерного материала полидициклопентадиена» по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния принята к защите 22 ноября 2021 года, (протокол заседания № 18) диссертационным советом 24.2.422.01, созданным на базе ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 432970, Российская Федерация, г. Ульяновск, ул. Льва Толстого, д. 42, утвержденного приказом Федеральной службы по надзору в сфере образования и науки (Рособрнадзор) Министерства образования и науки Российской Федерации № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Кожанова Мария Юрьевна, 26 ноября 1991 года рождения, в 2015 г. окончила ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» по специальности «Радиационная безопасность человека и окружающей среды»; в 2019 г. окончила аспирантуру очной формы обучения ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» по направлению подготовки 03.06.01 Физика и астрономия, с направленностью 01.04.07 Физика конденсированного состояния.

Кожанова М.Ю. работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории аналитического контроля аналитического управления отделения радионуклидных источников и препаратов Акционерного общества «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов» (АО «ГНЦ НИИАР»).

Диссертация выполнена на кафедре реакторного материаловедения и радиационной безопасности Димитровградского инженерно-технологического института – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (ДИТИ НИЯУ МИФИ) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – Литвиненко Ольга Викторовна, кандидат физико-математических наук, Димитровградский инженерно-технологический институт, филиал ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», кафедра ядерных реакторов и материалов, доцент кафедры.

Официальные оппоненты:

1. Яр-Мухамедова Гульмира Шарифовна – доктор физико-математических наук, Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный университет имени Аль Фараби», кафедра физики твёрдого тела и нелинейной физики, профессор кафедры;

2. Черкашина Наталья Игоревна – кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», управление научно-исследовательских работ, научно-исследовательская лаборатория «Разработка научно-технических основ создания полимерных систем из возобновляемого растительного сырья», ведущий научный сотрудник,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения

Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), г.Томск, в своем положительном заключении, подписанном Паниным С.В., доктором технических наук, заведующим лаборатории механики полимерных композиционных материалов, и утвержденном Колубаевым Е.А., доктором технических наук, директором ИФПМ СО РАН указала, что диссертационная работа М.Ю. Кожановой содержит ряд новых научных результатов. Впервые предложен способ формирования радиационно-модифицированного полидициклопентадиена (ПДЦПД). С использованием сканирующей электронной микроскопии установлена взаимосвязь изменения структуры polyHIPE-ПДЦПД от параметров ионизирующего излучения. Впервые получена зависимость деформационно-прочностных характеристик polyHIPE-ПДЦПД от поглощенной дозы ионизирующего излучения. Предложена теория сшивания трехмерной структуры полимерного материала в результате взаимодействия с ионизирующим излучением. Разработана методика определения содержания гель фракции для ПДЦПД, синтезированного по polyHIPE-технологии. Показано, что под действием электронного облучения ПДЦПД, помимо происходящего распада молекулярной цепи, в области малых доз сшивание преобладает над деструкцией.

Результаты диссертационного исследования необходимы для использования материалов на основе исследуемого полимера в областях с повышенным радиационным фоном, согласно которым его можно рекомендовать в качестве замены изолирующих материалов, используемых в горячих камерах и боксах для работ с низкой и средней активностью.

Ведущая организация указала, что диссертационная работа соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, отвечает всем требованиям ВАК, а ее автор, Кожанова Мария Юрьевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук.

Соискатель имеет 11 опубликованных работ по теме диссертации, из которых 1 статья в рецензируемых журналах ВАК, 4 в международной базе

цитируемости Scopus и 6 статей, опубликованных в международных и всероссийских научно-практических конференциях. Общий объем работ по теме диссертации – 3,2 печатного листа.

Опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации. Приведенные в диссертации сведения об опубликованных соискателем ученой степени работ являются достоверными.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Исследование радиомодификации механических свойств полидициклопентадиена электронами / Кожанова М.Ю., [и др.] // Вестник МИФИ. – 2018. – Т. 7, № 4. – С. 312-317.

2. Kozhanova, M.Yu. Study of Dependence of the Mechanical Properties of Polydicyclopentadiene Irradiated with Electron and γ Radiation / M. Yu. Kozhanova[et al.] // Polymer Science. – 2021. – Series A, Vol. 63, No. 1.– P. 39–44.

3. Kozhanova, M.Yu. Radiomodification of mechanical properties polydicyclopentadiene of electrons / M.Yu. Kozhanova[et al.] // IOP Conf. Series: JournalofPhysics: Conf. Series 1189 . – 2019.

4. Kozhanova, M. Yu. Dependence of the Mechanical Properties of Polycyclopentadiene Radiation-Modified with Accelerated Electrons on the Content of the Gel Fraction / M. Yu. Kozhanova[et al.] // Polymer Science. – 2019. – Series B, Vol. 61, №6. – P. 773–777.

5. Kozhanova, Maria Obtaining Radiation-resistant Material by SHS Method / Maria Kozhanova[et al.] // 3rd International Conference on Manufacturing Technologies (ICMT) IOP Conf. Series: MaterialsScienceandEngineering 521 – 2019.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от:

Официального оппонента, Яр-Мухамедовой Г.Ш., доктора физико-математических наук, профессор кафедры физики твёрдого тела и нелинейной физики Некоммерческого акционерного общества «Казахский национальный университет имени Аль Фараби», г. Алматы, с замечаниями:

1. Имея обширный экспериментальный материал, соискатель не дает интерпретацию связи увеличения поверхностной пористости образцов polyHPE-полидициклопентадиена с увеличением деструкции для поглощенной дозы 40 кГр и выше.

2. Автором разработана программа, которая позволяет рассчитать долю поглощённой энергии по глубине материала для определения времени облучения и толщины образцов при известной мощности дозы, однако ссылка на свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020662899 от 03 ноября 2020 г. в списке литературы отсутствует. Ссылка имеется, на 63 стр. 97 источник и ещё упоминается, но, как и указано в п. 7 замечаний, неаккуратно оформлены ссылки на литературу.

3. Из содержания работы не ясно, чем обоснован выбор оптимальных параметров способа формирования радиационно-модифицированного ПДЦПД и в чем заключается существенное отличие нового предлагаемого метода от известных. Нет ссылки на патент, описывающий разработанный автором способ и его преимущества и который мог бы послужить основой новой технологии получения радиационностойких материалов с прогнозируемыми физико-механическими свойствами.

4. Анализируя причины максимального снижения предела прочности на 12% ниже значения для необлученного для образцов, синтезированных по ROMP-технологии, облученных ускоренными электронами в интервале доз 0-0,7 МГр, автор объясняет незначительным преобладанием деструкции над сшивкой. Однако обработка экспериментальных результатов с применением математического аппарата бы намного убедительней.

5. Соискатель приводит результаты исследования пористости образцов из ПДЦПД до и после облучения дозами от 10 до 80 кГр, выдвигая гипотезы о том, что при дозах до 10 кГр преобладают реакции деструкции, приводящие к низкому содержанию золь фракции, а дальнейшее увеличение дозы облучения приводит к преобладанию радиационного сшивания над деструкцией. Однако обоснование предположений на основе законов физики твёрдого тела и материаловедения было бы интересным в научном плане.

6. Констатируя факт, что при облучении дозой 40 кГр значения предела прочности, модуля упругости и максимального напряжения имеют наибольшие значения автор не раскрывает механизмы и закономерности этого явления. Выявление причин и научное обоснование неоднозначного влияния дозы облучения на физико-механические свойства было бы ценным вкладом в теорию создания полимерных материалов с заданными функциональными свойствами.

7. Из диссертационной работы не ясно, как рассчитана погрешность механических испытаний, не указано, сколько образцов, облучённых одинаковой дозой, были подвергнуты механическим испытаниям. В некоторых местах не указаны страницы при повторной ссылке на литературу (стр. 13, 34, 36 и др.), имеются стилистические и грамматические ошибки.

Официального оппонента, Черкашиной Н.И., кандидата технических наук, ведущего научного сотрудника ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород, с замечаниями:

1. На странице 68 указаны две зависимости напряжения от удлинения для облученного и необлученного образцов, для сравнительного анализа данных было бы логичнее совместить рис. 17 и 18 в один график.

2. На странице 53 при упоминании нормативных документов не дается конкретная информация на соответствующий ГОСТ: "указанных в ГОСТе, а именно". Следовало бы указать конкретный номер ГОСТа. А на странице 54 наоборот идет упоминание стандарта "согласно требованиям стандарта 1122-80", а вот что это за стандарт не понятно (ГОСТ или СТО или ТУ).

Ихсанова Р.Ш., кандидата физико-математических наук, доцента департамента электронной инженерии Московского института электроники и математики ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»», г. Москва, с замечаниями:

1. Не ясно как проводилась проверка правильности работы разработанной программы поглощенной дозы. В мире уже существуют программные пакеты для расчета взаимодействия ионизирующего излучения

с веществом, в том числе расчета поглощенной дозы в различных материалах и геометриях. Например, наиболее мощный и известный из них, пакет Geant4, разработанный в ЦЕРН (пользователи которого есть и в России). Интересно было бы сравнить результаты работы и эффективность разработанной в работе программы и хотя бы одного из существующих пакетов.

2. В автореферате не приведены уравнения, описывающие кинетику радиационной модификации материала при облучении. Соответственно, нельзя оценить уровень сложность и качество разработанной модели.

Якушева П.Н., кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника ФГБУН Физико-технический института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, с замечанием: хотелось бы видеть больший диапазон доз облучения, а также изменение механических характеристик и их связь с гель фракцией проследить на протяжении всего диапазона облучения. Кроме того, интересно было бы получить и конечные зависимости прочности для исходного материала (пористого ПДЦПД).

Давлетбаевой И.М., доктора химических наук, профессора кафедры "Технология синтетического каучука" Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет", г. Казань, с замечаниями:

1. При обсуждении дозной зависимости прочности на разрыв ПДЦПД, синтезированного методом polyNIPÉ, приведённой на рисунке 5, не обращено внимание на большой разброс полученных экспериментальных данных, что может быть связано с пористостью исходного необлученного полимера. Если в рассматриваемой выборке прочностных данных отбросить максимальное и минимальное значение, то обнаруженную дозную зависимость прочности на разрыв polyNIPÉ-ПДЦПД можно удовлетворительно аппроксимировать соотношением вида $\sigma_{\text{разр.}} \sim D^{-1}$.

2. Также желательно аппроксимировать полученную экстремальную зависимость содержания золь-фракции от дозы в рамках модели, учитывающей изменение вкладов сшивания и деструкции в процессе радиолиза полимера.

3. Текст автореферата содержит многочисленные стилистические и орфографические ошибки, в том числе:

- абзац 1, страница 4: «Такие высокопористые материалы нашли многочисленное применение в области синтезирования гетерогенных сред»;

- абзац 7, страница 9: «...отсутствии противоречий с современными представлениями неорганического материаловедения ...». Правильнее было бы «полимерного» или «радиационного» материаловедения?;

- абзац 2, страница 15: «...об образовании сшитых молекул полимера, не способных тянуться под нагрузкой». Было бы правильнее «...деформироваться...».

4. Рисунки 1, 2 можно не приводить в тексте автореферата.

Куксанова Н.К. - доктора технических наук, старшего научного сотрудника, главного научного сотрудника ФГБУН Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск, с замечаниями:

1. Не достаточно дозных зависимостей напряжения для разрыва образца, облученного γ -излучением, для ПДЦПД, синтезированного методом ROMP.

2. Очень небольшая часть автореферата удалена обработке микрофотографий SEM, которые не представлены в принципе, в связи с чем наличие клеточной структуры образцов и любые выводы о структуре материала не могут быть однозначно оценены.

3. На рисунке 7, на 20 странице, можно было бы представить аппроксимирующую кривую, а не только описать экспериментальные значения.

4. В некоторых местах автореферата встречаются орфографические ошибки, связанные с конвертацией текстового формата документа в PDF, что отражается в слипшихся словах.

5. На графике рис. 4 зависимость напряжения от деформации представлена в абсолютных её значениях, т.е. в мм. Целесообразно использовать относительное удлинение для возможности сопоставления с аналогичными зависимостями для других материалов. Тоже касается графиков на рис. 6, на котором вместо силы и удлинения целесообразно использовать относительные величины. Для возможности пересчёта, размеры образцов для испытаний на рис. 2 желательно было представить не в буквенном, а с численными значениями.

Смолянского А.С. - кандидата химических наук, доцента, старшего научного сотрудника кафедры ХВЭиРЭ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва, со следующими замечаниями:

1. В подразделе 2.4 не указано, каким образом осуществляли дозиметрию при проведении электронного облучения экспериментальных образцов polyНIRE-ПДЦПД.
2. В процессе математического моделирования не учитывается гетерогенность полимерного образца. Также желательно привести оценки эффекта страгглинга, возникающего в конце пробега электронов, для исследованных образцов ПДЦПД.

3. Оценка радиационно-индуцированных изменений пористой структуры была сделана посредством анализа электронно-микроскопических изображений микроструктуры поверхности экспериментальных образцов polyНIRE-ПДЦПД, облученных до разных доз. Желательно использовать традиционно используемые параметры пористой структуры - величина площади удельной поверхности, распределение пор по размерам, - для оценки обнаруженных радиационно-индуцированных эффектов в свойствах изученных полимерных образцов.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в области физики конденсированного состояния, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и

практическую ценность диссертации. Ведущая организация располагает соответствующими научными кадрами, позволяющими подготовить научно-квалифицированную оценку представленной диссертационной работы. Сделанный выбор подтверждается данными о тематических статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях из списка, утвержденного Высшей аттестационной комиссией Министерства науки и высшего образования РФ, которые содержатся в согласиях официальных оппонентов и ведущей организации по настоящей диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

показано, что под действием электронного облучения ПДЦПД, помимо происходящего распада молекуллярной цепи, в области малых доз сшивание преобладает над деструкцией;

разработано программное обеспечение по расчёту поглощенной энергии посредством интегрирования и визуализации зависимости затрат энергии на радиационные и ионизационные потери от толщины материала;

предложен способ модификации свойств ПДЦПД посредством ионизирующего излучения;

доказано наличие процесса сшивания полимерного материала ПДЦПД при радиационной модификации;

разработан способ содержания гель фракции для ПДЦПД, синтезированного по технологии polyHPE (макропористые полимеры, с высоким содержанием внутренней фазы);

установлена зависимость прочностных характеристик полидициклопентадиена, радиационно-модифицированного ускоренными электронами от поглощенной дозы для ПДЦПД, синтезированного методом ROMP;

установлено, что при облучении высокоэнергетическими электронами деформационно-прочностные свойства polyHPE-ПДЦПД в зависимости от поглощенной дозы ионизирующего излучения изменяются неравномерно;

установлено наличие глубоких структурных изменений, в частности пористости, при взаимодействии с ионизирующим излучением в материале из polyНIRE-ПДЦПД методом сканирующей электронной микроскопии.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- предложена модель сшивания трехмерной структуры полимерного материала в результате облучения ионизирующим излучением.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

разработан способ установления процентного содержания экстрагированной доли гель фракции в polyНIRE-ПДЦПД, что позволяет экспериментально определять долю сшитой полимерной структуры.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечена применением в процессе синтеза материалов паспортизованных реагентов; применением независимых методов исследования представленных объектов, в том числе методом электронной микроскопии, при помощи современного сертифицированного оборудования; согласием с результатами современных известных экспериментальных исследований в области неорганического материаловедения. Результаты исследования были представлены на конференциях различного уровня. Степень достоверности результатов проведенного исследования подтверждается тем, что исследования гетеросистем проходили на аттестованном оборудовании известных мировых производителей и воспроизводимостью полученных экспериментальных данных. Для характеристизации структур использовались неоднократно апробированные прецизионные методы исследования растровой электронной микроскопии. Достоверность результатов подтверждается также их публикацией в рецензируемых научных журналах.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах данной работы, начиная от постановки задач и проведении экспериментов и заканчивая анализом, обобщением и интерпретацией

полученных научных результатов. При непосредственном участии автора выполнена вся теоретическая и экспериментальная часть диссертационной работы, в том числе синтез и изготовление образцов, облучение и проведение физико-механических испытаний и исследований модификации структуры ПДЦПД. Формулировка цели и задач исследования, а также обсуждение результатов и подготовка научных публикаций выполнены автором при непосредственном участии научного руководителя.

Личный вклад соискателя в получении основных результатов работы, представленной к защите, является определяющим.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания, основными из которых являются:

1. Имея обширный экспериментальный материал, соискатель не дает интерпретацию связи увеличения поверхностной пористости образцов polyНIРЕ-полидициклопентадиена с увеличением деструкции для поглощенной дозы 40 кГр и выше.

2. Анализируя причины максимального снижения предела прочности на 12% ниже значения для необлученного для образцов, синтезированных по ROMP-технологии, облученных ускоренными электронами в интервале доз 0-0,7 МГр, автор объясняет незначительным преобладанием деструкции над сшивкой. Однако обработка экспериментальных результатов с применением математического аппарата бы намного убедительней.

Соискатель Кожанова М.Ю. ответила на заданные ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

- интерпретация дана в тексте диссертации, на странице 95 рассматривается график процентного содержания пор в зависимости от дозы, где обсуждается предположение с несколькими гипотезами с указанием необходимости уточнения зависимости с проведением дополнительных экспериментальных исследований.

- данное замечание касается неполноты объяснений физики процессов сшивания и деструкции, выявление закономерностей и научное обоснование которых требует большей экспериментальной базы данных, а

также выходит за пределы поставленной задачи, предполагается их реализовать в рамках дальнейшего развития данного исследования.

На заседании 15 апреля 2022 г. диссертационный совет принял решение за решение научно-технической задачи – установление степени влияния облучения на деформационно-прочностные и структурные свойства ПДЦПД в зависимости от поглощенной дозы ионизирующего излучения, вида излучения и способа изготовления материала, имеющей значение для радиационного материаловедения полимеров присудить Кожановой Марии Юрьевне ученую степень кандидата технических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (технические науки).

При проведении тайного электронного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 4 докторов наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (технические науки), участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, (дополнительно введенных на защиту не было), проголосовали: за – 16, против – 2.

Председатель
диссертационного совета



Гурин Нектарий Тимофеевич

Ученый секретарь
диссертационного совета
15.04.2022 г.

Вострецова Любовь Николаевна