

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Институт элементоорганических соединений
им. А.М. Несмеянова Российской академии
наук (ИНЭОС РАН)»
академик Музафаров А.М.



ОТЗЫВ

Ведущей организации о диссертационной работе Аль Хауляни Я.Ф.М.
«Морфология и макроскопические характеристики наномодифицированных
смесей изопренового эластомера с полиэтиленом низкой плотности»,
представленной на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности
02.00.06 - высокомолекулярные соединения

Одним из наиболее перспективных направлений развития современной химической технологии является производство материалов, содержащих различные наночастицы, которые приводят к повышению прочности, модуля упругости, износостойкости, температуры стеклования, теплопроводности, огнестойкости и ряда других свойств композитов. Развитию этого направления посвящена диссертационная работа Аль Хауляни Я.Ф.М., в которой изучаются смеси изопренового эластомера с полиэтиленом низкой плотности. В качестве наполнителей использованы наночастицы алюминия и сажи.

Структура диссертации отличается логичностью и четкостью построения. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы из 176 наименований и приложения. Диссертация содержит 89 рисунков, 5 таблиц.

Во введении дано обоснование актуальности работы и

сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе приводится обзор литературы, рассматривается строение и свойства полимерных композитов. В частности, описываются особенности свойств дисперсно-наполненных полимерных композитов на основе термопластов и эластомеров. Детально рассматриваются кинетика кристаллизации полимеров в присутствии нанонаполнителей, кристаллизация и свойства наномодифицированных смесей полимеров при деформации.

Во второй главе приведены объекты и методы исследования. Описаны основные характеристики используемых материалов, технология приготовления полимерных смесей. В качестве объектов исследования были выбраны серии образцов смеси на основе СКИ-3 и ПЭНП, наполненных малыми добавками наночастиц алюминия и сажи. Концентрацию наночастиц меняли по экспоненциальному закону, для большего охвата области малых (до 5 масс. %) концентраций.

Третья глава посвящена исследованию структуры композитов методами световой, электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, инфракрасной рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В данной главе автор приводит лазерный анализ распределения частиц по размерам, который показал, что средние размеры большинства частиц алюминия составляют 20-30 нм.

Результаты исследования морфологии оптическим методом показали, что частицы сажи и алюминия распределены в матрице СКИ-3 равномерно. Как показала сканирующая электронная микроскопия, морфология поверхности композита меняется от микрогетерогенной до макрогетерогенной с увеличением содержания частиц алюминия.

Данные ИКС показали, что валентные С-Н связи не меняются в зависимости от состава смеси и наполнения алюминием. Происходят изменения С = С связи и веерных С-Н связей. Возможно образования функциональных групп С-О, С=О и NO₂.

Диссертант обнаружил, что наноразмерные частицы алюминия оказывают влияние на кристаллизацию эластомера. Уже при добавлении 0,1 масс. % алюминия в СКИ-3 появляется пик плавления, переходящий на плато в области температур 373–383 К. При концентрации 0,27 масс. % и 5,37 масс. % проявляются два пика плавления; по-видимому, частицы наполнителя являются центрами кристаллизации СКИ-3. По энтальпии плавления рассчитана степень кристалличности композитов, которая меняется в зависимости от количества наполнителя и деформации образцов.

В четвертой главе приводятся физические свойства нанонаполненных композитов. На графиках концентрационных зависимостей плотности, поверхностных и диэлектрических характеристик наблюдаются экстремумы при концентрациях 0,1–0,73 масс. % наполнителя в смесях СКИ-3 с ПЭНП. В зависимости от природы наполнителя и концентрации существенно меняется форма концентрационных зависимостей перечисленных параметров, что свидетельствует о соответствующих изменениях морфологии смеси СКИ-3 с ПЭНП.

На температурной зависимости прочности смеси 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП и композита 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП + 0,1 масс. % сажи от температуры автор обнаружил наличие нескольких максимумов, что подтверждает гетерогенность объектов исследования и наличие в них сложных структурных образований.

В пятой главе приводится теоретический анализ полученных экспериментальных данных. Деформационно-прочностные зависимости для всех композитов на основе изопренового эластомера и полиэтилена имеют изгиб в интервале деформаций от 500 до 700 %, связанный с ориентационной кристаллизацией СКИ-3. Аналогичная картина наблюдается и для композитов, наполненных частицами алюминия. На кривых релаксации напряжения, полученных после задания «мгновенной» деформации до 500%, также обнаружены изгибы, подтверждающие ориентационные эффекты в эластомере. При этом изгибы для различных концентраций наблюдались в

разные промежутки времени. При концентрации алюминия 0,1 масс. % скачек напряжения наблюдается уже после 40 мин., что связано с началом ориентационной кристаллизации СКИ-3.

При концентрации 0,27 масс. % скачкообразное уменьшение напряжения наблюдается после 1 часа, а при концентрации 5,37 масс. % алюминия резких скачкообразных снижений напряжения вообще не наблюдается, напряжение уменьшается плавно.

В данной главе проведена статистическая обработка и подбор функциональных зависимостей напряжения σ от деформации ε методом наименьших квадратов. Интегрируя полученные функции от 0 до точки разрыва, автор рассчитал удельную работу деформации при разрушении.

Основные результаты исследований по теме диссертационной работы Аль Хауляни Я.Ф.М. опубликованы в 4 рецензируемых статьях и достаточно широко представлены в материалах, тезисах Международных и Всероссийских конференций.

Автореферат полностью отражает основное содержание работы. Выводы, сделанные на основании полученных экспериментальных данных, соответствуют поставленной цели и задачам.

Замечания по работе:

1. В работе приводятся данные ДСК для эластомера СКИ-3, наполненного частицами алюминия, но не исследовано влияние наночастиц на степень кристалличности смеси СКИ-3/ПЭНП.
2. Автор отмечает на стр.111, что экстраполяция линейного участка кривой релаксации напряжения позволяет определить равновесное напряжение σ_{∞} . Однако рассмотрение релаксационных кривых показывает, что такая экстраполяция приводит к σ_{∞} и $E_{\infty} = 0$. Автор на рисунке 5.20 приводит другие значения.
3. На рис. 4.7 (стр. 90) показаны очень низкие значения диэлектрической проницаемости при небольшой концентрации наночастиц, достигающие до 1.5. В то же время из рисунка 4.3 видно, что плотность образцов снижается очень

незначительно. Простой анализ с помощью уравнения Клаузиса-Моссоти показывает, что диэлектрическая проницаемость может уменьшиться очень незначительно. Как можно объяснить полученные данные?

Сделанные замечания больше относятся к проведению дополнительных экспериментов, которые автор может провести в дальнейшей работе. В целом диссертация «Морфология и макроскопические характеристики наномодифицированных смесей изопренового эластомера с полиэтиленом низкой плотности» является законченной научной работой и полностью отвечает требованиям пункта 9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), соответствует паспорту специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения, а ее автор, Аль Хауляни Ясер Файсал Мохаммед достоин присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Отзыв о диссертационной работе Аль Хауляни Я.Ф.М. заслушан, обсужден и утвержден на заседании коллоквиума лаборатории полимерных материалов ИНЭОС им. А.М. Несмеянова Российской академии наук РАН, протокол № 04 от 26 октября 2016 г.

Отзыв подготовил
заведующий лабораторией
полимерных материалов Федерального государственного
Бюджетного учреждения науки
«Институт элементоорганических соединений
им. А.М. Несмеянова Российской
академии наук (ИНЭОС РАН)»
заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор
119991, ГСП-1, Москва,
В-334, ул. Вавилова, 28
Телефон: (499) 135-92-02
Факс: (499) 135-50-85
e-mail: larina@ineos.ac.ru



Аскадский А.А.

28.10.2016