

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО Директора ИНХС РАН  
Д.х.н., проф.  А.Л. Максимов  
«01» июня 2017 г.



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки, Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) о диссертационной работе Дибировой Камили Солтахановны «Наноструктуры и свойства аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Стремительное развитие наноматериалов и нанотехнологий – одно из основных направлений научно-технического прогресса в современном мире. В последнее время широкое распространение получил новый класс композитных материалов, в которых характерный размер индивидуальных компонентов достигает нанометрового диапазона. Эти материалы получили название «нанокомпозиты». Одно из интереснейших и перспективных направлений в науке о полимерах и материаловедении последних лет – разработка принципов получения нанокомпозитов и исследование их физико-химических свойств.

Нанокомпозиционным материалам, в том числе полимерным, отводится ведущее место среди материалов современной техники. Особое положение среди термопластичных полимеров занимают полиолефины. Этот класс полимеров является в настоящее время самым крупнотоннажным из

промышленно выпускаемых полимеров. Это связано не только с относительной дешевизной полиолефинов, но и с постоянным улучшением физических и механических характеристик этих полимеров и появлением новых материалов на их основе. Однако для направленного улучшения свойств как аморфно-кристаллических полимеров, к которым относятся полиолефины, так и нанокompозитов на их основе необходима разработка структурных моделей этих материалов и поиск количественных соотношений структура - свойства. В настоящее время основное внимание при описании структуры аморфно-кристаллических полимеров уделяется кристаллической фазе. Кроме того, для нанокompозитов на основе аморфно-кристаллических полимеров важной проблемой является оценка роли полимерной матрицы в формировании свойств этих наноматериалов. Все написанное выше обосновывает актуальность диссертационной работы Дибировой К.С.

Целью работы диссертанта было изучение влияния структуры аморфно-кристаллических полиолефинов как наносистем на их свойства и особенностей модификации этой структуры при введении нанонаполнителя. Выбранные для исследования аморфно-кристаллические полимеры благодаря хорошей перерабатываемости, низкой плотности, диэлектрическим свойствам, достаточно высокой прочности, экологичности и низкой стоимости широко применяются в различных областях промышленности.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, четырёх глав с результатами собственных исследований, выводов и списка использованной литературы. Список литературы содержит 150 наименований. Дибирова К.С. имеет 22 публикации по теме диссертации, в том числе 6 в рекомендованных ВАК изданиях.

Во введении автор традиционно обосновывает актуальность темы диссертации, определяет цели и задачи. По результатам исследования формулируются научная новизна, практическая значимость и выносимые на защиту положения.

В первой главе проведен анализ литературных данных, посвященных исследованию структуры и свойств аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе, а также приведено краткое описание основных теоретических концепций (фрактальный анализ, кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров, теория перколяции), используемых в работе. Описаны основные физические доводы в пользу трактовки полимерных систем как наносистем.

Глава 2 содержит описание экспериментальных подходов, использованных в работе, в частности, методик приготовления нанокомпозитов полимер/органоглина на основе аморфно-кристаллических полимеров и получения образцов для испытаний. Приведены также методики механических испытаний аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе. Выбор объектов представляет научный интерес, при этом, видимо, преобладали соображения конкретной востребованности результатов для разработки современной техники и применения в промышленности.

В главе 3 изучены структурные особенности аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе. Для описания морфологии и физических свойств аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе построены простые теоретические модели, поведение которых изучено с применением фрактального анализа и теории перколяции. Результаты расчетов для модельных систем сопоставлены с экспериментом. Совместное применение кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров и модели диффузионно-ограниченной агрегации (ДОА) Виттена-Сандера позволило выяснить механизмы формирования областей локального

порядка в аморфных стеклообразных и аморфно-кристаллических полимерах.

Эта глава содержит обширный экспериментальный и теоретический материал, который может быть активно использован для инженерной практики и полезен для развития представлений о механических свойствах аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе.

В главе 4 рассмотрены механизмы усиления (повышения модуля упругости) аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе и приведены результаты расчетов для соответствующих теоретических моделей. Проанализирован большой объем структурных и механических характеристик ПЭВП и нанокомпозитов ПЭВП/органоглина, представляющих несомненный практический и научный интерес. Обнаружено, что свойства нанокомпозитов полимер/органоглина контролируются структурой полимерной матрицы, модифицированной введением нанонаполнителя. Уровень межфазной адгезии полимерная матрица – поверхность нанонаполнителя определяется двумя факторами: натяжением аморфных цепей, которое реализуется в процессе кристаллизации полимера, и физическим и/или химическим взаимодействием компонентов на межфазной границе. В силу способности полимерных кристаллитов к частичному механическому разупорядочению они являются гораздо более эффективным нанонаполнителем, чем их неорганический аналог – органоглина.

В главе 5 рассмотрены механические свойства аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе. С использованием современных физических концепций получен ряд количественных соотношений структура – свойства для рассматриваемых наноматериалов. В частности, для оценки предела текучести  $\sigma_T$  использована концепция, трактующая участки макромолекул, входящие в плотноупакованные (кристаллические) области, как линейные дефекты

структуры (аналог дислокаций в кристаллических решётках). Особенности механических свойств объясняются влиянием межфазного слоя, который увеличивается с введением нанонаполнителя. Предложенная фрактальная модель микротвёрдости позволяет прогнозировать ударную вязкость аморфно-кристаллических полимеров.

Подводя итоги, следует заключить, что Дибирова К.С. исследовала ряд аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе, представляющих большой практический и научный интерес. Объяснение полученных данных проведено в рамках предложенной ранее концепции о влиянии межфазного взаимодействия на механические свойства аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе. Достоверность полученных экспериментальных данных и результатов их сопоставления с теоретическими моделями, а также обоснованность выводов не вызывает сомнений.

Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают содержание диссертации.

При общей положительной оценке диссертации имеется ряд замечаний:

- 1) В работе отсутствует сводка первичных экспериментальных данных, что затрудняет восприятие материала. Не приводятся значения плотности материалов. Нет кривых напряжение – деформация, что не позволяет сделать важные заключения об особенностях процесса деформирования. Отсутствует информация об экспериментальных методах определения степени кристалличности полиолефинов и нанокомпозитов;
- 2) Полностью проигнорирован вопрос о структуре получаемых нанокомпозитов (интеркалированные или эксфолиированные), отсутствуют данные структурных исследований. В связи с этим,

вообще говоря, непонятно, к какому типу структуры относятся полученные результаты;

- 3) Не доказана применимость ряда соотношений, в частности (3.10), (3.17), (3.18), для исследуемых материалов. Требуется обоснование утверждения о том, что «при определении модуля упругости нанокompозита соответствующий параметр нанонаполнителя не учитывался». Неясно происхождение вводимого параметра  $b_a$ , характеризующего уровень межфазной адгезии, и то, как он характеризует адгезию;
- 4) В работе получен ряд соотношений (напр. 3.24, 3.27, 4.3, 4.5 и др.), находящихся в более или менее удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными, однако неясно, насколько общий характер они имеют;
- 5) Трудно согласиться с утверждением об удовлетворительном соответствии экспериментальных данных с расчетом по уравнению (3.18) (см. рис. 3.4), а также о линейности данных на рис. 4.5;
- 6) Непонятно, что обозначают различные точки для одного и того же материала на рис. 3.5 и 4.16. Кроме того, модуль упругости ненаполненного ПЭВД оказывается сопоставим с модулем наполненного ПП;
- 7) В формуле (4.6) отсутствует, по крайней мере в явном виде, степень кристалличности полимера. Может ли модуль зависеть от размера кристаллита, но не от степени кристалличности?
- 8) Утверждение о том, что «основной причиной снижения  $A_p$  по мере уменьшения  $T$  является увеличение относительной доли кристаллической фазы, подвергающейся механическому разупорядочению» сомнительно. Между этими величинами отсутствует причинно-следственная связь. Скорее, и снижение ударной вязкости, и увеличение относительной доли

кристаллической фазы, подвергающейся механическому разупорядочению являются следствием одной и той же причины – ожесточения материала при понижении температуры;

- 9) Вывод диссертации о том, что «Размерность... фрактального пространства контролируется только морфологией кристаллической фазы и не зависит от степени кристалличности» находится в видимом противоречии с соотношением (3.11).
- 10) Подпись к рисунку 1.5 не соответствует ему;
- 11) Прочтение работы чрезвычайно затрудняет путаница в использовании буквенных обозначений для одних и тех же величин, а также введение без достаточных пояснений новых обозначений, смысл которых с трудом удается установить из контекста, напр.,  $b_{\alpha}(\beta)$  и др.;
- 12) Ряд приводимых в работе формулировок неудачен (напр., «квазистатический метод на одноосное растяжение», «кристаллическая морфология», «аспектное отношение», «постулат, следующий из приведенных выше результатов», «зависимость распадается на два прямолинейных участка с разным наклоном, но экстраполирующихся к одинаковой величине» (при описании рис. 4.8)). Более того, некоторые высказывания ошибочны, например, о том, что степень кристалличности 0,50 «минимальна для полиэтиленов вообще», «при критической пористости  $P=0,84$  материал теряет структурную связность» (пенопласты, например, имеют много большую пористость);
- 13) В списке литературы мало изданий, вышедших за последние 10 лет, особенно это касается зарубежной литературы;

Несмотря на отмеченные недостатки, в целом диссертация Дибировой К.С. является законченной научно-квалификационной работой, в которой получены новые результаты, имеющие важное значение для разработки

нанокомпозитных полимерных материалов. Представленная работа выполнена на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне, по своей новизне, актуальности, научной и практической значимости она соответствует паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, удовлетворяет всем требованиям, включая п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Дибирова Камиля Солтахановна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Заведующий лабораторией полимерных композитов и адгезивов ИНХС РАН, кандидат химических наук, специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения», 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»  
Антонов Сергей Вячеславович

« 01 » июня 2017 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена  
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.  
Топчиева Российской академии наук  
119991, Российская Федерация, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29  
Тел. (495) 955 42 01, факс (495) 633 85 20, e-mail: tips@ips.ac.ru

ВРИО Директора ИНХС РАН доктор химических наук, профессор Максимов  
Антон Львович, специальность 02.00.13 «Нефтехимия»

Подпись к.х.н. Антонова С.В. заверено

Ученый секретарь ИНХС РАН  
к.х.н. И.С. Калашикова

