

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Ризвановой Патимат Гаджиевны на тему «Влияние агрегации нанонаполнителя и межфазных областей на свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

Актуальность темы диссертационного исследования Ризвановой Патимат Гаджиевны очевидна и обусловлена следующими факторами. Одним из базовых направлений разработки перспективных полимерных материалов в настоящее время является создание полимерных нанокомпозитов, наполненных наночастицами разных типов. За последние несколько лет резко возросло число работ, посвященных дисперсно-наполненным нанокомпозитам на базе разных полимеров и наполнителей. Однако такие работы, в основном, имеют технологический характер, что не позволяет выполнить адекватное теоретическое описание их свойств и прогнозирование их перспектив. Как известно, наиболее сильно влияющими явлениями в полимерных композитах вообще и нанокомпозитах в частности являются эффекты агрегации исходных частиц наполнителя и межфазные эффекты на границе раздела полимерная матрица-наполнитель, которые взаимосвязаны и в конечном счете определяют свойства этих структурно-сложных материалов. Ситуация осложняется тем, что все основные компоненты полимерных нанокомпозитов являются фрактальными объектами, что делает физически некорректным применение для их описания представлений евклидовой геометрии. Поэтому теоретическое описание и моделирование явления агрегации (и, следовательно, поиск способов ее подавления) и межфазных эффектов с привлечением современных физических и математических концепций являются актуальными, научно значимыми и представляют большой практический интерес.

В работе выполнена оценка состояния дел по выбранной теме исследования на сегодняшний день.

Например, в настоящее время хорошо известно, что в дисперсно-наполненных нанокомпозитах с эластомерной матрицей происходит формирование линейной структуры из последовательно выстроенных исходных наночастиц или «цепочек». Однако в микрокомпозитах этого класса, реализуется образование фрактального каркаса частиц (агрегатов частиц) дисперсного наполнителя микронных размеров, который формирует структуру этого композита. Фрактальный каркас является своего рода аналогом фрактальной решетки, используемой в компьютерном моделировании. Такое различие определяет различные механизмы формирования структуры для нано-

и микрокомпозитов. Если для последних формирование указанного каркаса приводит к изменению («возмущению») структуры матричного полимера, что отражено увеличением фрактальной размерности структуры полимерной матрицы относительно исходного матричного полимера, то для нанокомпозитов наличие таких «цепочек» не меняет фрактальную размерность структуры матричного полимера d_f при вариации концентрации нанонаполнителя. Очевидно, что изменение механизма формирования структуры нанокомпозитов приведет к изменению их характеристик, например, степени усиления.

В последние годы был разработан ряд методик оценки структуры или распределения частиц (агрегатов частиц) дисперсного нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозитов, как теоретических, так и экспериментальных. Эти методики используют фрактальную размерность D_k каркаса в качестве основной его характеристики. Такой метод определения структуры каркаса частиц нанонаполнителя делает необходимым выполнения трех обязательных критериев. Во-первых, необходима оценка численной величины D_k , которая для фрактальных объектов не равна их топологической размерности. Во-вторых, каждый физический (реальный) фрактальный объект является таковым только в определенном диапазоне масштабов (размеров), что делает необходимым подтверждения самоподобия исследуемого объекта в этом диапазоне масштабов. Кроме того, как известно, наименьший интервал масштабов должен быть больше, как минимум, одной итерации самоподобия, что делает обязательным корректное определение указанного диапазона размеров измерения.

При разработке собственных исследований автором в числе других в качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) «Каплен» марки 01030, и два дисперсных нанонаполнителя – глобулярный наноуглерод (ГНУ) и карбонат кальция (CaCO_3).

Частицы ГНУ имеют сферическую форму диаметром 5-6 нм и удельную поверхность $1400 \text{ м}^2/\text{г}$. По своей структуре глобулярный наноуглерод представляет собой основу из жестких «супермолекул», составленных из наиболее крупных и жестких углеродных колец, которые до сих пор не удавалось получить. Эти кольца представляют собой «увеличенную в масштабе» копию наиболее простых структур углерода, где бензольные кольца рассматриваются как «атомы», а углеродные цепочки – как «связи».

В работе показано, что ГНУ имеет свойства, которые одновременно характеризуют как наноразмерные высокоупорядоченные дисперсные частицы, так и микропористые сорбенты. Эти свойства позволяют выделить глобулярный наноуглерод в особый класс углеродных нанонаполнителей.

Еще один из использованных наноуполннителей (карбонат кальция) уже длительное время применяется для модификации полиолефинов вообще и полипропиленов в частности. Недостатком карбоната кальция как микроуполннителя является его небольшое влияние на механические свойства таких полимерных композитов, поскольку CaCO_3 – инертный уполннитель. В этом отношении большие перспективы открываются при использовании наноразмерного карбоната кальция. Наночастицы CaCO_3 , при сохранении всех указанных выше положительных качеств, способны заметно улучшать механические показатели нанокомпозитов на базе ПП.

В рецензируемой работе использован концентрат карбоната кальция Nano-cal NC P-1014 производства КНР, представляющий собой наноуполннитель, полученный на базе ультрамелкодисперсного осажденного CaCO_3 (размер наночастиц карбоната кальция составляет ~ 80 нм), который служит для уменьшения, как стоимости, так и наполнения и для улучшения свойств изделий из полипропилена, наполненного этими наночастицами. Форма частиц - гранул используемого CaCO_3 облегчает равномерное смешение компонента и однородность композиций, что положительно сказывается на их дальнейшей переработке. Наноуполннитель Nano-cal NC P-1014 является основой для создания экологически чистых полимерных материалов, обладающих повышенными физическими и механическими характеристиками. Введение в такие крупномасштабные по уровню производства полимеры, как полиэтилены, органических и неорганических уполннителей является наиболее экономически выгодным и эффективным способом улучшения их свойств. Тем не менее, частицы CaCO_3 с диаметром в микрометровом диапазоне слабо влияют на механические показатели модифицированных ими полимеров. Поэтому он квалифицируется как инертный уполннитель. Даже использование наночастиц CaCO_3 с применением поверхностно-активных веществ не всегда повышает его армирующую способность. В данной работе продемонстрированы факторы, определяющие относительно небольшую армирующую способность наночастиц карбоната кальция: процесс агрегации этих наночастиц и невысокий уровень адгезии на границе раздела с полимерной матрицей. Поэтому нами исследовано влияние процесса агрегации на свойства дисперсно-наполненных нанокомпозитов полиэтилен низкой плотности/карбонат кальция (ПЭНП/ CaCO_3).

Полученные данные продемонстрировали, что пониженная по сравнению с теоретически достижимой степень усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов (на примере нанокомпозитов ПЭНП/ CaCO_3) действительно определяется исключительно эффектом агрегации исходных наночастиц. Это снижение может происходить при примерно постоянном и

достаточно высоком уровне межфазных взаимодействий. В случае реализации достаточно технологичных и эффективных способов подавления агрегации исходных наночастиц такие полимерные нанокомпозиты могут с практической точки зрения, составить конкуренцию другим классам полимерных нанокомпозитов.

Что касается уровня межфазных взаимодействий или межфазной адгезии, то они определяют характеристики указанных материалов, в том числе и полимерных нанокомпозитов. В 3-й главе показано, что модуль упругости композитов увеличивается с повышением концентрации наполнителя в случае хорошей межфазной адгезии. Однако, экспериментальная оценка указанного уровня представляет большие затруднения, поскольку реальный уровень адгезии в композитах и тем более нанокомпозитах значительно отличается от этого показателя, определенного на макроскопических образцах стандартными способами. Это различие обусловлено рядом неучтенных эффектов, имеющих место в реальных композиционных материалах. Они связаны с изменением структуры полимерной матрицы относительно матричного полимера или агрегации наполнителя. Поскольку упруго-прочностные показатели нанокомпозитов являются функцией уровня межфазной адгезии, то наиболее оптимальным методом определения этого уровня является его оценка, исходя из макроскопических свойств этих наноматериалов. В работе оценена эффективность нескольких методов. Например, использованы результаты теплового расширения для нанокомпозитов на основе линейного гетероцепного гомополимера фенилон С-2 (аморфный полиамид), наполненного аэросилом. Исследованы два типа наноматериалов – полученные простым механическим смешиванием (фенилон/аэросил) и смешиванием компонентов во вращающемся электромагнитном поле для подавления агрегации нанонаполнителя (фенилон/аэросил-МП).

В случае рассматриваемых наноматериалов эффект усиления является критически сложным вопросом и не может быть решен только лишь введением частиц наноразмера в полимер с целью повышения площади контакта на межфазной границе. Показано, что данный эффект контролируется, по крайней мере, тремя группами характеристик: свойствами нанонаполнителя, полимерной матрицы и степенью межфазных взаимодействий между этими компонентами. В работе выполнен количественный анализ воздействия упомянутых факторов на степень усиления нанокомпозитов фенилон/ОКИ.

Процесс агрегации является наиболее сильным эффектом, в значительной степени определяющим макроскопические показатели полимерных нанокомпозитов. Для этих наноматериалов процесс агрегации имеет особую важность, поскольку в ходе этого процесса размеры агрегатов могут превысить

номинальную верхнюю границу (хотя и довольно условную) интервала размеров нанообъектов, а именно, 100 нм. Это означает, что наноматериал, изначально рассматриваемый как нанокомпозит, подвергается качественному переходу, а именно, становится микрокомпозитом. Автор выполнил теоретический анализ процессов агрегации двух дисперсных нанонаполнителей (ГНУ и CaCO_3) в полипропиленовой матрице, используя для этой цели модели необратимой агрегации.

Было показано, что межфазные слои в рассматриваемых нанокомпозитах являются прилегающими к нанонаполнителю областями матричного полимера, которые адсорбированы поверхностью агрегатов исходных наночастиц. Формирование межфазных областей контролируется и характеристиками исходных наночастиц, и процессом их агрегации. А основной отличительной особенностью межфазных областей является их усиливающая (армирующая) способность наряду с собственно и нанонаполнителем. Предложенная модель дает возможность прогнозирования конечных характеристик дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов.

Таким образом, межфазные явления играют решающую роль в формировании свойств многофазных систем, включая полимерные нанокомпозиты, где уровень межфазной адгезии контролируется двумя эффектами, а именно, структурным и физико-химическим. Первый эффект учитывает количество точек контакта полимерной матрицы и поверхности нанонаполнителя, а второй определяется прочностью адгезионных связей в точках их существования. С целью повышения роли последнего эффекта в нанокомпозитах часто применяются различные поверхностно-активные вещества. Также было определено влияние физико-химических взаимодействий на уровень межфазной адгезии на примере нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 .

Таким образом, в диссертационной работе выполнено комплексное исследование с использованием современных физических концепций (фрактального анализа и моделей необратимой агрегации) влияния структуры нанонаполнителя в полимерной матрице на формирование межфазных областей и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов.

К работе имеются замечания.

При рассмотрении хода исследований, когда автор сравнивает экспериментальные результаты с теоретическими моделями, возникает вопрос: какая часть из описываемых экспериментов может рассматриваться как выполненные автором

В работе очень много «промежуточных» рассуждений и расчетов, могущих влиять на конечные результаты при построении и изучении моделей


структуры нанокomпозиционного материала. Поэтому приведен большой объем иллюстративного графического материала. В этой связи – какова статистическая обработка при сравнении теории и эксперимента?

Есть ряд замечаний стилистического характера, хотя работа по всему объему изложена ясным, доступным и одновременно высоконаучным языком

Однако в целом, на основании вышеизложенного, можно сделать общее заключение о том, что диссертация «Влияние агрегации нанонаполнителя и межфазных областей на свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов» по уровню выполненных исследований, актуальности выбранной темы и степени обоснованности научных положений и выводам представляет собой научно-квалификационную работу, удовлетворяющую всем требованиям, установленным пунктом 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, ред. от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор Ризванова Патимат Гаджиевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент:

заведующий кафедрой теоретической физики
ФГБОУ ВПО «Ингушский
государственный университет»
кандидат физ-мат.наук, доцент

 Ахриев Алихан Султанович

Почтовый адрес:

386001 РИ г. Магас пр-т И.Б.Зязикова, 7

Юридический адрес:

386001 РИ г. Магас пр-т И.Б.Зязикова, 7


Тел./факс: 8(873) 455-4222/ 455- 4227

e-mail: ing_gu@mail.ru

<http://www.inggu.ru>

Подпись заведующего кафедрой
теоретической физики
ФГБОУ ВПО «Ингушский
государственный университет»
кандидата физ-мат. наук,
доцента Ахриева А.С заверяю

Ученый секретарь
канд.техн.наук, доцент

 Сулдыгова Пятимат Суламбековна