

ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Ризвановой Патимат Гаджиевны
**«Влияние агрегации нанонаполнителя и межфазных областей на свойства
дисперсно-наполненных полимерных композитов»**,
представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Полимерные композиционные материалы, в том числе – в виде полимерных композитов, наполненных дисперсными частицами разных типов, в настоящее время занимают лидирующее место в общем объеме мирового производства полимерных материалов. Свидетельством этого является публикация около 3-4 тысяч научных работ ежегодно в течение последних нескольких лет (данные Web of Science) в области дисперсно-наполненных нанокompозитов на базе различных полимеров. Однако подавляющее большинство таких работ в основном описывают способы получения наполненных композитов, а также структуру и свойства конкретных систем. Работы, позволяющие выполнить адекватное теоретическое описание структуры и свойств композитов с целью разработки способов и приемов прогнозирования их свойств и изменения характеристик в процессе определения составов композитов, их переработки или длительной эксплуатации, в научной литературе представлены в небольшом количестве. Очевидно, что выполнение таких теоретических исследований должно базироваться на изучении соответствующих адекватно выбранных модельных систем полимерная матрица – дисперсные частицы наполнителя. В качестве таких наполнителей в последнее время хорошо зарекомендовали себя наноразмерные наполнители простейшей (в трехмерном пространстве) формы - глобулярный углерод и фуллерены, которые являются нульмерной аллотропической формой углерода. Известно, что наиболее сильно на структуру, комплекс свойств и характеристики наполненных нанокompозитов влияют 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. Анализ структуры таких материалов осложняется тем, что основные компоненты полимерных нанокомпозитов являются, как правило, фрактальными объектами, что требует для их описания специально разработанных приемов и подходов.

В этом отношении, диссертационная работа П.Г Ризвановой, целью работы которой являлась теоретическая трактовка эффектов агрегации наночастиц исходного наполнителя и межфазных взаимодействий полимерная матрица – нанонаполнитель для двух наиболее перспективных дисперсных (нульмерных) нанонаполнителей (глобулярного нанокремнезема и фуллеренов), а также разработка, на основе теоретического анализа, способов подавления агрегации наполнителей и улучшения межфазной адгезии для создания полимерных дисперсно-наполненных нанокомпозитов с высокими эксплуатационными характеристиками, является, без всякого сомнения, актуальной.

Диссертационная работа П.Г Ризвановой состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), обсуждения результатов (Глава 3), выводов и списка цитируемой литературы.

Объем диссертации – 160 страниц, в том числе 63 рисунка, 1 таблица.

Библиографический список содержит 145 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследований и ее основных направлений, дана общая характеристика диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 содержит литературный обзор по теме диссертационной работы. В обзоре проанализированы основные имеющиеся в литературе данные по структуре дисперсных нанонаполнителей в полимерной матрице нанокомпозитов, исследованию межфазной адгезии и их влиянию на базовые свойства таких наноматериалов, а также особенности использования фуллеренов в качестве дисперсного нанонаполнителя в полимерных композитах. Выполненный анализ литературных источников подтвердил актуальность

рассматриваемой темы и позволил сформулировать задачи диссертационной работы.

Глава 2 диссертационной работы П.Г. Ризвановой включает описание основных объектов исследования и их характеристики, а также опубликованные литературные данные, которые послужили для соискательницы основой для выполнения и подтверждения выполненного ей в диссертационной работе теоретического анализа. Описаны характеристики и возможности методов исследования, использованные в диссертационной работе для изучения структуры и свойств полимерных дисперсно-наполненных нанокомпозитов.

Глава 3 (Обсуждение результатов) является основной в структуре диссертации. Она включает в себя три крупных подраздела:

3.1. Агрегация дисперсных наноагглюмеров в полимерной матрице нанокомпозитов

3.2. Механизмы формирования и свойства межфазных областей

3.3. Структурный анализ степени усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов

В первом подразделе 3.1 рассмотрены теоретические основы процессов агрегации (включая модели необратимой агрегации), описаны и проанализированы характеристики процесса агрегации фуллеренов, исследовано влияние структуры наноагглюмера в полимерной матрице на свойства нанокомпозитов, выполнен анализ взаимосвязи модуля упругости и кристаллической структуры полимерной матрицы.

На основании выполненных расчетов показана возможность применения моделей необратимой коллоидной агрегации для теоретической трактовки процессов агломерации дисперсных наночастиц в полимерной матрице анализируемых нанокомпозитов.

Для выбранной в работе формализации схемы теоретического анализа на примере нанокомпозитов полипропилен/глобулярный наноуглерод (ПП/ГНУ) продемонстрировано, что структура полимерной матрицы дисперсно-наполненных нанокомпозитов формируется во фрактальном пространстве,

образованном каркасом агрегатов исходных наночастиц. Интенсификация процесса агрегации дисперсного нанонаполнителя приводит к повышению размерности этого каркаса. Подавление процесса агрегации нанонаполнителя существенно повышает физико-механические характеристики нанокompозита (например, приводит к двухкратному повышению его модуля упругости).

Выполненные автором работы аналитические расчеты показали, что более высокие значения относительного модуля упругости наполнителя при одинаковых величинах степени наполнения в случае нанокompозитов ПП/ГНУ, по сравнению с нанокompозитом ПП/СаСО₃, определяются более высоким порогом агрегативной устойчивости глобулярного нанокompозита относительно карбоната кальция, в силу меньшего размера исходных наночастиц для первого типа композита (диаметр частиц $D_q=5,5$ нм), по сравнению со вторым ($D_q=80$ нм) [83].

Исходя из полученных результатов, автор диссертационной работы предложила методику предсказания уровня агрегации дисперсных наночастиц в полимерной матрице нанокompозита, базирующуюся только на начальных характеристиках этих наночастиц.

В развитие описанного выше теоретического подхода, выполненные П.Г. Резвановой расчеты показали, что для модельной системы нанокompозитов на основе полиамида и фуллерена ПА-6/С₆₀ выход значения модуля упругости нанокompозитов на плато и даже некоторое его снижение, при значительном (примерно на два порядка) увеличении концентрации нанонаполнителя, вызвано процессом агрегации фуллеренов, когда их содержание достигает порога агрегативной устойчивости.

На примере другой модельной системе, сформированной при введении дисперсного нанонаполнителя (порошкообразные наноалмазы) в полимерный расплав аморфного сополимера стирол-акрилонитрил (САН) в режимах ламинарного течения расплава при формовании в экструдере и в режиме «срыва потока» (эластической турбулентности), показано, что условия переработки нанокompозитов в значительной степени влияют на модуль упругости агрегатов

нанонаполнителя. Переход от локальных структур нанонаполнителя к непрерывным структурам приводит к снижению модуля упругости нанокомпозитов. Установлено, что величина модуля упругости нанонаполнителя в конечном итоге контролируется как жесткостью полимерной матрицы, так и структурой нанонаполнителя в полимерной матрице.

Результаты исследования, изложенные в подразделе 3.1 диссертационной работы П.Г. Ризвановой позволили сделать заключение о том, что модуль упругости дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов с аморфно-кристаллической матрицей контролируется состоянием как кристаллической, так и аморфной фаз. Повышение степени кристалличности и замораживание молекулярной подвижности в аморфной фазе в равной степени приводят к увеличению модуля упругости таких нанокомпозитов. Для моделей исследованных систем выполнена соответствующая параметризация и получены многочисленные аналитические выражения, описывающие свойства и характеристики нанокомпозитов.

Во втором подразделе 3.2 рассмотрены механизмы формирования и свойства межфазных областей в нанокомпозитах.

На примере модельных систем нанокомпозитов (ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3) показано, что физические и/или химические взаимодействия на границе раздела поверхность нанонаполнителя-полимерная матрица контролируется двумя факторами: уровнем адсорбции полимера на поверхности агрегатов нанонаполнителя и структурой этой поверхности. Подробный детальный анализ влияния указанных факторов, выполненный в диссертационной работе, позволил автору получить ряд аналитических соотношений, связывающих между собой различные характеристики нанокомпозитной системы и являющихся основой для прогнозирования уровня межфазной адгезии в композитах, который характеризуется некоторым относительно легко определяемым на практике безразмерным показателем.

На примере другой модельной системы (ПА-6/ C_{60}) П.Г. Ризванова смогла убедительно продемонстрировать, что уменьшение модуля упругости

нанокompозитов при достижении определенной критической концентрации нанонаполнителя полностью определяется агрегацией отдельных фуллеренов. Образование фрактальных агрегатов фуллеренов дает уменьшение их удельной поверхности по сравнению с исходными наночастицами, что существенно снижает число контактов полимерная матрица-нанонаполнитель и является причиной ухудшения межфазной адгезии. В свою очередь, указанное ухудшение межфазной адгезии определяет уменьшение жесткости исследуемых нанокompозитов. Представленная фрактальная трактовка дает возможность достаточно точного количественного описания концентрационной зависимости модуля упругости нанокompозитов.

В третьем подразделе 3.3 приведены результаты выполненного структурного анализа степени усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов.

Известно, что микромеханические модели являются наиболее часто используемым математическим аппаратом для описания модуля упругости полимерных нанокompозитов. Указанный подход использует номинальные показатели компонент нанокompозитов (например, модуль упругости нанонаполнителя и матричного полимера, степень анизотропии нанонаполнителя и т.д.). Однако реальный модуль упругости нанонаполнителя в силу ряда причин и в первую очередь, из-за его агрегации может быть значительно ниже своей номинальной величины. При условии использования реального модуля упругости нанонаполнителя модифицированные микромеханические модели позволяют выполнить достаточно точный расчет модуля упругости нанокompозитов, демонстрации чего и был посвящен подраздел 3.3 диссертации.

Выполненный в диссертационной работе П.Г. Ризвановой анализ продемонстрировал, что наиболее физически строгой и универсальной характеристикой структуры агрегатов всех видов нанонаполнителя является ее фрактальная размерность. Эффективный модуль упругости нанонаполнителя в полимерной матрице контролируется его структурой и жесткостью указанной

матрицы. Первый из указанных факторов доминирует в определении модуля упругости агрегатов нанонаполнителей любого типа.

Анализ влияния двух конкурирующих "структурных" вкладов (размер исходных наночастиц и степень их агрегации) на степень усиления дисперсно-наполненных нанокompозитов выявил определяющее влияние первого из указанных факторов.

С практической точки зрения это означает, что существенное увеличение упругих характеристик анализируемых нанокompозитов может быть достигнуто применением наночастиц малых размеров в качестве максимально эффективных наполнителей и подавлением процесса их агрегации.

Последний раздел **Заключение** диссертационной работы содержит совокупность полученных результатов, представленных в виде основных выводов работы.

Таким образом, в диссертации 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 нанокompозитов.

Несмотря на общее положительное впечатление от работы, соискательнице рекомендуется принять во внимание следующие замечания (ниже дана нумерация в соответствии с официальным документом, размещенном на сайте):

1) Стр. 49, раздел 2.2.

"...Полученный указанным способом концентрат перерабатывали в двухшнековом экструдере марки Clam-Sheel Barrel Twin Screw Extruder производства фирмы Jiangsu Xinda Science and Technology Co., Ltd (Китай) (рис. 20) при одностороннем вращении шнеков со скоростью 240 об/мин и температуре 503 К..."

Желательно указать содержание ГНУ в концентрате ПП/ГНУ.

Температура переработки наполненных композитов 503 К представляется

высокой. Учитывалась ли возможность протекания термо-механической деструкции при получении концентрата и наполненных композитов?

2) Стр. 56, абзац 2.

"...(при энергии первичного пучка 1 кЭв получено разрешение 1,5 нм, при 5 кДв – 1 нм)..."

Опечатка.

Кроме того, рис. 25 на стр. 56 имеет низкое разрешение. Почему не приведены другие фотографии с лучшим разрешением?

3) Стр. 58, раздел 2.8

"...Далее согласно уравнению (43) получим $tR=0,50$, что согласно таблице ([75], с. 94) соответствует выборке $N=4$. Таким образом, в случае используемой в настоящей работе выборке $N=5$ получим величину модуля упругости нанокompозитов E_n с точностью ..."

О каких выборках $N=4$ и $N=5$ идет речь?

4) Стр. 60, абзац 2

"...Входящие в соотношение (44) можно определить, применяя..."

Опечатка.

"...Далее вязкость среды ... предполагается равной обратной величине показателя текучести расплава нанокompозитов..."

Какие есть для этого основания?

"... Длительность процесса агрегации t считалась постоянной и равной 300 с..."

Какие есть для этого основания?

5) Стр. 61, подпись Рисунок 26 – Зависимости диаметра агрегатов дисперсных наночастиц D_{agr} от концентрации нанонаполнителя по массе W_n , рассчитанные по формулам (22) (1, 2) и (44) (3, 4) для нанокompозитов ПП/ГНУ (1, 3) и ПП/ $CaCO_3$ (2, 4) [77]

К чему относятся две разных оси ОУ на рисунке?

6) Стр. 62, абзац 2

"...Хорошее соответствие рассчитанной согласно модели необратимой

агрегации и в рамках дисперсионной теории прочности степени агрегации дисперсных наночастиц служит подтверждением корректности последней для оценки размеров агрегатов указанных наночастиц..."

Что такое "дисперсионная теория прочности", где она изложена в диссертации?

Необходимо подчеркнуть, что сделанные замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не отражаются на общей высокой оценке работы. В целом работа производит хорошее впечатление, поскольку содержит элементы существенной научной новизны. Диссертация и автореферат правильно структурированы, написаны понятным языком и хорошо проиллюстрированы, что позволяет читателю разобраться в деталях выполненного теоретического анализа. Выводы полностью соответствуют содержанию работы и полученным результатам.

Содержание и название диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения - в частности пункту 6: «Решение теоретических задач, связанных с моделированием молекулярной и надмолекулярной структуры олигомеров, полимеров и сополимеров в растворах, расплавах и полимерных твердых тел в аморфном, полукристаллическом и кристаллическом состояниях, «разработка модельных представлений о смесях полимеров и полимеров с функциональными ингредиентами и их применение.», а также пункту 9: «целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

Подводя итоги, можно сказать, что диссертационная работа Патимат Гаджиевны Ризвановой «Влияние агрегации нанонаполнителя и межфазных областей на свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов» по научной новизне, актуальности, объему и обоснованности научных результатов полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени кандидата наук. Работа соответствует критериям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), а ее автор, Патимат Гаджиевна Ризванова, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН»
член-корр. РАН, д.х.н.

Озерин Александр Никифорович

« 23 » марта 2021 г.

ФГБУН «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН»

Адрес: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70
Тел.: тел.: 7-(495)-335-91-00
e-mail: ozerin@ispm.ru
URL: <https://ispm.ru/>

Подпись А.Н. Озерина заверяю:
Заместитель директора ИСПМ РАН, д.х.н.



Е.В. Агина