



УТВЕРЖДАЮ»

Врио директора ФИЦ ХФ РАН,
Д.ф.-м.н. А.В. Чертович

" 30 " апреля 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Ризвановой Патимат Гаджиевны на тему:

«Влияние агрегации нанонаполнителя и межфазных областей на свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06. – высокомолекулярные соединения.

Актуальность темы диссертации. Одним из основных направлений разработки перспективных полимерных материалов в настоящее время является создание наполненных нанокompозитов. В качестве наполнителей в последнее время привлекают особое внимание глобулярный углерод и фуллерены. Разработка таких материалов актуальна и потому, она имеет технологический характер, однако при этом необходимо теоретическое описание их свойств. Сильное влияние на структуру и свойства полимерных композитов оказывает агрегация частиц и межфазные эффекты на границе раздела полимер – наполнитель. Поэтому теоретическое описание агрегации и поиск способов ее регулирования и подавления с привлечением современных физических и математических концепций является актуальным и представляет большой практический интерес.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- повышение агрегативной устойчивости дисперсных наночастиц повышает степень усиления нанокompозитов;
- показано, что структура нанокompозита, определяющая его свойства, имеет фрактальный характер, размерность которого определяется степенью агрегации наночастиц;
- при достижении равенства фрактальных размерностей полимерной матрицы и межфазных областей последние теряют свою усиливающую способность.
- модуль упругости агрегатов частиц определяется их структурой и жесткостью окружающей их полимерной матрицы.

Цель представленной диссертационной работы состояла в теоретической трактовке эффектов агрегации наночастиц, исходного наполнителя и

межфазных взаимодействий «полимерная матрица – нанонаполнитель» для двух дисперсных нанонаполнителей - наноуглерода и фуллерено, а также разработке способов подавления агрегации и улучшения межфазной адгезии.

Диссертация Ризвановой П.Г. состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, включает 63 рисунка и 1 таблицу.

Материалы диссертации изложены в 17 печатных работах; из которых в рецензируемых журналах – 6.

Во **введении** обоснованы цель и задачи исследования, его актуальность и степень разработанности темы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы.

Первая глава посвящена обзору литературы. На основе анализа литературных экспериментальных результатов и теоретических представлений сделан вывод, что модельное описание требует учета структуры и свойств как исходной полимерной матрицы, так и нанонаполнителя. Отмечена важная роль агрегации частиц на теплофизические свойства и механическое поведение нанокompозита.

Анализ теоретических и экспериментальных данных показал влияние эффекта адгезии в дисперсно-наполненных нанокompозитах. Влияние обнаруживает размерный эффект и достигается в случае, когда диаметр частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя снижается ниже 100 нм. Вывод – величина модуля упругости нанокompозита зависит от жесткости полимерной матрицы. В обзоре на конкретных примерах показано различие между классическими и фрактальными моделями: первые включают в расчет исходный модуль упругости нанонаполнителя, а фрактальные – нет. Показана возможность предсказания степени усиления полимерных нанокompозитов при одновременном применении эмпирической и фрактальной трактовки. Предполагается, что их сочетание даст возможность определения максимальной армирующей способности дисперсного нанонаполнителя в наноматериалах. Приведен пример сильной зависимости армирующей способности наночастиц от их размера.

Литературный обзор подтвердил актуальность выбранной автором темы исследования и позволил автору обосновать цели и задачи собственных исследований и в перспективе востребованность их результатов.

Вторая глава является экспериментальной частью, которая содержит описание объектов, методик получения композита и исследования его свойств.

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) «Каплен» марки 01030, два дисперсных нанонаполнителя – глобулярный наноуглерод и карбонат кальция CaCO_3 .

Описана методика приготовления композитов.

Полученные материалы исследованы с использованием ряда современных методов с соответствующим аппаратным оформлением: на растяжение,

вязкость расплава, растровой электронной микроскопии. Также в этом разделе приводятся литературные данные по наноккомпозитам полиамид-6/фуллерен, стирол-акрилонитрил/наноалмазы и полисульфон/наноалмазы, методам их исследования, аппарат статистической обработки данных.

В третьей главе представлены основные результаты работы. Рассмотрены теоретические основы процессов агрегации: модели необратимой агрегации, характеристики процесса агрегации фуллеренов, влияние структуры нанонаполнителя на свойства наноккомпозитов, взаимосвязь модуля упругости и кристаллической структуры полимерной матрицы. Показана возможность применения моделей агрегации для теоретической трактовки процессов агломерации дисперсных наночастиц. 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. Развивается положение о том, что структура полимерной матрицы формируется во фрактальном пространстве. Дисперсные частицы и их агрегаты формируют обладающий фрактальными качествами каркас, что позволяет характеризовать его фрактальной размерностью. Показано, что структура наноккомпозитов ПИ/ГНУ, характеризуемая размерностью d_f , формируется во фрактальном пространстве, создаваемым агрегатами частиц нанонаполнителя. Повышение степени агрегации частиц или увеличение диаметра их агрегатов D_{agr} приводит к росту размерности указанного каркаса. Подавление процесса агрегации нанонаполнителя существенно повышает показатели конечного наноккомпозита. Предложен комплексный показатель $k(r)$, который характеризует степень агрегации исходных дисперсных наночастиц в полимерной матрице.

Показано, что выход концентрационной зависимости модуля упругости наноккомпозитов ПА-6/С₆₀ на плато и даже некоторое его снижение при значительном увеличении концентрации нанонаполнителя вызвано агрегацией фуллеренов.

При изучении влияния структуры нанонаполнителя в полимерной матрице на свойства наноккомпозитов сравниваются особенности формирования полимерного расплава в обычном экструдерном варианте и при высоких скоростях и напряжениях сдвига, что определяет диспергирование дисперсных нанонаполнителей. Этот метод базируется на смешивании полимерного расплава и дисперсных наночастиц в так называемом режиме срыва потока.

Показана и проанализирована возможность использования известного соотношения для расчета модуля упругости наноккомпозита, в которое входят свойства кристаллической и аморфной областей, а также учет зависимости степени кристалличности от фрактальной размерности. Показана применимость такого соотношения для композиции ПП/СаСО₃ в широком концентрационном интервале. Сделан вывод, 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.

Анализ процессов сорбции на фрактальных объектах позволил получить соотношение для оценки относительной доли адсорбированного на таком объекте вещества. Далее межфазная область моделируется как слой полимерной матрицы, адсорбированный на поверхности агрегата частиц нанонаполнителя. Анализ демонстрирует соответствие эксперимента и предложенной модели. Показано, что основной особенностью межфазных областей является их усиливающая способность наряду с нанонаполнителем, а предложенная модель дает возможность прогнозирования конечных характеристик дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов.

Определено влияние физико-химических взаимодействий на повышение уровня межфазной адгезии на примере нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 . Показано, что уровень физических и химических взаимодействий на границе раздела контролируется как уровнем адсорбции полимера на поверхности агрегатов нанонаполнителя, так и структурой этой поверхности. Использование ПАВ веществ приводит к росту межфазной адгезии. Направленный анализ изменения уровня физико-химических взаимодействий и структурных характеристик дал возможность прогноза уровня межфазной адгезии, для описания которого автором введен отдельный безразмерный параметр. Получена для нанокомпозитов ПА6/ C_{60} линейная корреляция данного параметра с удельной поверхностью нанонаполнителя.

Выполнен структурный анализ степени усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов. Сравниваются правило смесей и аналитические выражения концентрационной зависимости степени усиления, полученные с учетом фрактальной размерности структуры агрегатов нанонаполнителя. Вывод состоит в том, что наиболее общей характеристикой структуры агрегатов является ее фрактальная размерность. Эффективный модуль упругости нанонаполнителя контролируется его структурой и жесткостью матрицы.

Эти данные показывают, что усиливающим элементом структуры дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов служат фрактальные агрегаты дисперсных наночастиц, которые формируются механизмом кластер-кластер. Повышение концентрации нанонаполнителя интенсифицирует процесс агрегации, что приводит к росту диаметра агрегатов наночастиц и снижению модуля упругости агрегатов.

Вопрос выбора размера частиц нанонаполнителя и их склонности к агрегации исследован на примере систем ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 . Показано, что в случае дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов базовым

показателем при определении их степени усиления служит исходный размер дисперсных частиц

Оценка степени влияния свойств матрицы на упругие показатели композита выполнена на примере нанокompозитов ПИ/ГНУ и полиэтилен низкой плотности/глобулярный нанокуглерод. Продемонстрировано влияние модуля упругости матричного полимера на свойства полимерных нанокompозитов.

Ризванова П.Г. использовала концепцию фрактального анализа для исследования формирования межфазных областей и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов. Сделанные выводы обоснованы и логически вытекают из содержания выполненных исследований. Автореферат по своему содержанию отражает объем и логику диссертационной работы и публикаций, положенных в ее основу.

К работе имеются замечания.

В основном они несущественны и относятся к стилистическим погрешностям в изложении материала и рассуждений автора. Хотелось бы пожелать более строгого отношения к графическому представлению результатов. Количество выводов, вероятно, могло быть меньше.

Указанные замечания не снижают общего уровня выполненных автором исследования.

Диссертационная работа «Влияние агрегации нанонаполнителя и межфазных областей на свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов» представляет собой научно-квалификационную работу, отвечающую требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Ризванова Патимат Гаджиевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06. – высокомолекулярные соединения.

В.н.с ФИЦ ХФ РАН

д.ф.-м.н. Баженов С.Л.

Подпись Баженова С.Л. заверяю



Учёный секретарь ФИЦ ХФ

/М.Н. Ларичев/