

Отзыв официального оппонента на диссертацию

Жириковой Заиры Муссавны

«Влияние параметров углеродных нанотрубок на структуру и свойства полимерных нанокомпозитов, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06-высокомолекулярные соединения

Одной из главных задач материаловедения является получение различных композиционных материалов (КМ), в том числе и полимерных композиционных материалов (ПКМ) с заданными свойствами. Т.к., КМ в том числе и ПКМ состоят из двух или более компонентов или фаз, то необходимо изучить влияние каждой из них, а также их структуры на физико-химические свойства этих материалов. По уровню использования этих КМ в народном хозяйстве можно судить о научно-техническом развитии государства.

В настоящее время мало работ посвященных исследованию влияния структуры на свойства полимеров и нанокомпозитов на их основе, а также связи между свойствами и структурой нанокомпозитов. В опубликованных научных работах не приводятся сравнения экспериментальных данных с выводами из теоретических моделей. Кроме того, результаты, получаемые из разных теоретических моделей, разноречивы и не дают комплексного понимания соотношений структура-свойства.

Актуальность работы Жириковой З.М. заключается в том, что она, проведя комплексные исследования нанокомпозитов и влияния полимер-углеродных нанотрубок (УНТ) (нановолокон) на физико-химические свойства, сопоставляет экспериментальные и теоретические результаты. Такие исследования позволяют получить взаимосвязь структура-свойства исследованных нанокомпозитов.

Цель работы. В своей работе Жирикова З.М. провела комплексные теоретические и экспериментальные исследования влияния углеродных нанотрубок и нановолокон на структуру и свойства полимерных нанокомпозитов с матрицами полимеров разных классов. В качестве матриц нанокомпозитов в работе Жириковой З.М. выбраны полимеры разных классов - полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и полипропилен (ПП). При этом, использованы современные методики и физические концепции с учетом специфики этого исследуемого класса наноматериалов. Выбор объектов исследования обоснован в их широком использовании в народном хозяйстве и различием структур и физических свойств этих полимеров.

Научная новизна работы заключается в том, что в результате проведенной работы, предложена количественная модель, трактующая аморфно-кристаллические полимеры как наносистемы, в которых роль наполнителя играют локальные области нанопорядка (нанокластер), концентрирующиеся в аморфной области и пластинчатые кристаллиты.

Показано, что кристаллическая фаза является аналогом фрактальной решетки, определяющая структуру и свойства всего аморфно-кристаллического полимера.

Рассмотрена фрактальная модель кристаллизации нанокompозитов полипропилен (ПП)/УНТ. Обнаружен эффект снижения вязкости расплавов нанокompозитов по мере увеличения содержания нанонаполнителя и предложена количественная фрактальная модель для его описания.

Практическая ценность работы. Предложена скейлинговая модель прогнозирования степени усиления нанокompозитов полимер/УНТ. С помощью перколяционной модели можно определить предельно достижимые механические характеристики исследованных нанокompозитов.

Диссертация состоит из введения и пяти глав, заключения и литературы.

Во введении обоснована актуальность выбора объектов и методов исследования, определена цель работы. Показана новизна и практическая ценность полученных результатов, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена литературному обзору по исследованию структур и свойств нанокompозитов полимер/УНТ.

На основании обзора литературы показано, что работы разных авторов имеют расхождения взглядов на причины эффектов, наблюдаемых при исследованиях нанокompозитов полимер/УНТ.

Автором диссертационной работы из литературного обзора сделан вывод о необходимости, на основе современных физических концепций, разработать количественные модели структуры нанокompозита и получить на их основе соотношения структура-свойства.

Определены основные задачи для решения этой проблемы.

Во второй главе представлены полимеры, выбранные в качестве полимерных матриц и углеродные нанотрубки и нановолокна, используемые в качестве нанонаполнителей, а также приведено описание экспериментальных установок для исследования структуры и свойств нанокompозитов. В конце главы дана методика статистической обработки результатов эксперимента.

Третья глава посвящена исследованию двух ключевых аспектов, возникающих в нанокompозитах, наполненных нанотрубками (нановолокнами): 1) агрегация нанотрубок (нановолокон) и 2) межфазная адгезия, тесно связанная с процессом образования межфазных областей в указанных нанокompозитах.

Высокая степень анизотропии УНТ и УНВ (отношения их длин L_n к диаметру $D_n \approx 80-120$) приводит к образованию кольцевых структур. Образование этих структур в полимерном нанокompозите влияет на свойства нанокompозитов и в частности, на уровень межфазной адгезии b_a , который в свою очередь влияет на радиус R_n . Показано что с параметром R_n связана степень агрегации УНТ, УНВ, т.е. образование жгутов.

Расчет коэффициента реализации свойств УНТ b_p в полимерном нанокompозите позволяет рассчитать эффективный модуль упругости агрегатов (жгутов) УНТ так как произведение коэффициента реализации на модуль упругости УНТ есть эффективный модуль упругости УНТ, т.е. $E_{эф} = b_p E_{унт}$ или же модуль упругости агрегатов (жгутов).

Агрегация УНТ отрицательно сказывается на свойства полимерных нанокompозитов.

В этой главе произведена теоретическая и экспериментальная оценки фрактальной размерности поверхности УНТ. Сделан важный практический вывод, что механические свойства реальных нанокompозитов полимер/УНТ определяет не номинальная, а эффективная фрактальная размерность поверхности нанотрубок.

В работе показано, что формирование жгутов УНТ реализуется только при содержании УНТ выше порога перколяции.

Степень усиления E_n/E_m (E_m – модуль упругости матрицы) зависит от $(S_u \varphi_n)^{1/2}$ и оказалось линейной, где S – удельная поверхность нанонаполнителя в m^2/g , φ_n – объемное содержание наполнителя.

В четвертой главе рассмотрены количественные структурные модели усиления нанокompозитов – перколяционная, скейлинговая. Кроме того, описан ряд наиболее важных механических свойств рассматриваемых нанокompозитов.

Так, модуль упругости нанокompозитов ПП/УНТ определяется формированием кольцеобразных структур нанотрубок. С увеличением массовой доли нанонаполнителя радиус кольцеобразных структур уменьшается. При этом уровень межфазной адгезии снижается и рост модуля упругости нанокompозитов замедляется. Для предсказания степени усиления нанокompозитов полимер/УНТ предложена количественная скейлинговая модель, в которой используется радиус кольцеобразных структур, создаваемых нанотрубками в полимерной матрице. Сделан вывод, что модуль упругости нанокompозитов полимер/УНТ определяется только структурным состоянием полимерной матрицы.

Показано, что корректное описание процесса текучести для исследованных нанокompозитов можно получить только в рамках концепций дробных производных. Мера текучести определяется модулем упругости и структурным состоянием нанокompозита, определяемым фрактальной размерностью его структуры.

Гибкость цепи полимерной матрицы и адиабатные изменения уровня локального порядка обуславливают примерное постоянство ударной вязкости.

Завершенность релаксационных процессов определяется числом возможных для кластера перестроек. Модуль Юнга для нанокompозита ПП/УНТ есть функция, зависящая от статистических сегментов на один нанокластер и объемной концентрации нанонаполнителя.

Обнаружено примерное постоянство ударной вязкости A_p в зависимости от содержания нанонаполнителя для нанокompозитов ПП/УНТ и

ПП/УНВ. Обусловлено это неизменностью уровня молекулярной подвижности, определяемого фрактальной размерностью участка цепи между точками ее фиксации (нанокластера) в указанных нанокompозитах.

Необходимость изучения релаксационных процессов в полимерах имеет важное значение так, как каждый из них связан с соответствующей перестройкой структуры этой системы. Эти перестройки не всегда поддаются оценке прямыми методами. Процессы релаксации контролируют временную зависимость свойств полимеров. Процессы структурных и других видов релаксации в нанокompозитах представлены в работах многих авторов, которые автор диссертации с успехом использовал.

В пятой главе рассмотрены теплофизические свойства нанокompозитов полимер/УНТ такие, как тепловое расширение, вопросы кристаллизации полимерной матрицы нанокompозита ПП/УНТ, вязкость расплава, а также рассмотрены перспективы их применения в качестве конструкционных материалов полимерных нанокompозитов разных классов.

На основе экспериментальных и теоретических выводов показано, как можно приведенные выше свойства нанокompозитов изменять в нужном направлении.

Что касается недостатков диссертационной работы Жириковой З.М., то серьезных замечаний по существу диссертационной работы у меня, как у официального оппонента, нет. Однако, как и в любой большой работе имеются недочеты и недостатки:

- во второй главе, где представлены современные экспериментальные методы не представлены физические концепции – скейлинг, фрактальный анализ, теория перколяции;
- не показано как определяется фрактальная, или точнее, квазифрактальная размерность;
- на рисунках результаты эксперимента не отражают погрешности измерений;
- в диссертации имеются стилистические неточности.

Сделанные замечания ни в коей мере не влияют на общую высокую положительную оценку диссертационной работы Жириковой З.М., показавшую квалификацию и отличные знания в области науки о полимерах и методах их исследования.

В целом диссертационная работа Жириковой З.М. является законченной научно-квалификационной работой, которая вносит значительный вклад в физику полимерных нанокompозитов. Содержание работы изложено ясно и достаточно подробно.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают суть выполненной работы. Основные результаты работы опубликованы в научных журналах, в том числе в ВАКовских, в научно-практических сборниках и доложены на научных конференциях.

По своей актуальности, научной новизне, практической ценности, объему и личному вкладу автора диссертационной работы Жириковой Заиры Муссавны «Влияние параметров углеродных нанотрубок на структуру и

свойства полимерных нанокомпозитов» удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляем к кандидатским диссертациям в соответствии с п.9 «Положения о порядке присуждения ученой степени», а сам автор, Жирикова Заира Муссавна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06-высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

заведующий кафедрой теоретической физики

ФГБОУ ВПО «Ингушский
государственный университет»

кандидат физ-мат.наук, доцент



Ахриев Алихан Султанович

Почтовый адрес:

386132, РИ г.Назрань, м/о Гамурзиево,
ул. Магистральная, 39

Юридический адрес:

366700, РИ Сунженский район
ст. Орджоникидзевская, пос. Гагарина,
ул. Первомайская, 15а

Тел./факс: 8(8732)22-38-54

e-mail: ing_gu@mail.ru

Подпись заведующего кафедрой
теоретической физики

ФГБОУ ВПО «Ингушский
государственный университет»
кандидата физ-мат. наук,
доцента Ахриева А.С заверяю

Ученый секретарь
канд.эконом.наук



Колоева Фарида Абдулхамидовна