

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по НИИ И Д ФГБОУ ВО ДГТУ / О. О. Полушкин
2018 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Жириковой Заиры Муссавны на тему: «Влияние параметров углеродных нанотрубок на структуру и свойства полимерных нанокомпозитов», представленный на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 — Высокомолекулярные соединения.

Актуальность темы диссертационной работы. В настоящее время полимерные композиты представляют собой один из перспективных типов конструкционных материалов. После открытия углеродных наноструктур (фуллеренов), а позже и углеродных нанотрубок, проблема получения, исследования свойств и использование композитных материалов с добавлением указанных структур стала актуальной задачей. Благодаря своей структуре, уникальным физико-химическим характеристикам, углеродные нанотрубки являются перспективными наноразмерными наполнителями полимерных матриц, позволяющими создавать композиционные материалы с улучшенными физико-химическими свойствами.

Существует большое число публикаций, посвященных вопросам усиления механических свойств полимерных композитов при введении в полимер углеродных нанотрубок. Однако недостаточно изученными остаются физические механизмы усиления. Актуальность темы определяется также недостаточной теоретической разработкой вопросов усиления полимерных нанокомпозитов.

Оценка содержания диссертации и ее завершенности. Диссертационная работа З. М. Жириковой построена по обычной схеме и состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы из 165 наименований отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 156 страницах, содержит 60 рисунков и 9 таблиц.

Во введении обоснованы актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, научная новизна, практическая ценность, обоснованность и достоверность полученных результатов и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе (литературный обзор) автор достаточно полно рассмотрел современное состояние исследований структуры и свойств нанокомпозит/углеродные нанотрубки (нановолокна). Подробно описываются особенности структуры и свойств полимерных нанокомпозитов, а также взаимосвязь их механических и молекулярных характеристик. Показано необходимость разработки количественной модели структуры нанокомпозитов в рамках современных физических концепций и получения на ее основе соотношений структура - свойства. Анализ литературных источников подтвердил актуальность исследуемой проблемы и позволил диссертанту сформировать цели и задачи диссертационной работы.

Вторая глава диссертации посвящена методам и объектам исследования. Описаны основные характеристики объектов исследования и методы их приготовления. В качестве матричного полимера и нанонаполнителя использованы полипропилен (ПП) «Каплен» марки 01030, углеродные однослойные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит» и многослойные углеродные нановолокна (УНВ). Для исследования взаимосвязи структуры и свойств нанокомпозитов в работе использованы современные экспериментальные методы, соответствующие требованиям отечественных и зарубежных стандартов.

В конце второй главы приводится обоснование выбора объектов и методов исследования, статическая обработка экспериментальных данных.

Третья глава посвящена исследованию структурных характеристик полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами). Рассмотрены два ключевых структурных аспекта: агрегация нанотрубок (нановолокон) и межфазная адгезия, связанная с процессом формирования межфазных областей в указанных нанокомпозитах. Показано, что при получении нанокомпозитов реализуется два процесса агрегации углеродных нанотрубок: формирование их жгутов и кольцеобразных структур. Первый из указанных процессов реализуется при содержаниях углеродных нанотрубок выше порога перколяции.

Получено обобщенное уравнение для определения степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, учитывающее уровень межфазной адгезии и молекулярные характеристики полимерной матрицы.

Разработана скейлинговая модель, определяющая зависимость степени усиления от радиуса кольцеобразных структур.

В четвертой главе приведены результаты исследования механических свойств полимерных нанокомпозитов наполненных углеродными нанотрубками.

Показано, что модуль упругости нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки определяется формированием кольцеобразных структур. Обнаружено, что по мере роста содержания нанонаполнителя, снижение радиуса указанных кольцеобразных структур приводит к быстрому снижению межфазной адгезии и замедлению роста модуля упругости нанокомпозитов. Предложены количественные структурные модели усиления нанокомпозитов (перколяционная и скейлинговая). Показано, что модуль упругости рассматриваемых нанокомпозитов определяется только структурным состоянием полимерной матрицы.

Получено корректное описание процесса текучести нанокомпозитов ПП/УНТ в рамках концепции дробных производных. Выяснено, что величина предела текучести контролируется двумя факторами: модулем упругости и структурным состоянием композита, характеризуемым фрактальной размерностью. Получены фрактальные уравнения для описания отношения микротвердости и предела текучести, определяемые только структурным состоянием нанокомпозита (фрактальная размерность). Показано, что критерий Табора выполняется только для евклидовых твердых тел.

Результаты исследования структурной релаксации показали, что время релаксации нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки существенно ниже по сравнению с матричным полимером, а глубина протекания процессов релаксации зависит от количества возможных перестроек нанокомпозитов. Модуль упругости нанокомпозитов ПП/УНТ является однозначной функцией числа статистических сегментов и неоднозначной – объемного содержания нанонаполнителя

В пятой главе приведена структурная трактовка основанных теплофизических свойств нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна).

Обнаружено, что коэффициент теплового расширения исследуемых нанокомпозитов контролируется радиусом кольцеобразных структур и предложена методика его прогнозирования.

В рамках фрактальной модели кристаллизации показано, что уровень молекулярной подвижности, определяемый структурой поверхности углеродных нанотрубок, контролирует степень кристалличности полимерной матрицы.

Показано, что вязкость расплава нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки не зависит от содержания нанонаполнителя и корректно описывается только в рамках фрактальной модели.

В рамках перколяционной и фрактальной моделей исследованы перспективы применения разных типов нанонаполнителя для создания конструкционных полимерных материалов.

В заключении формулируются основные результаты и выводы работы.

В целом, можно утверждать, что выполненная диссертационная работа является завершенным самостоятельным исследованием, в котором решается важная научно-практическая задача.

Научная новизна полученных результатов и выводов, сформулированы в диссертации. Научная новизна диссертационной работы обеспечивается следующими результатами:

1. Впервые предложена количественная теоретическая модель образования кольцеобразных структур углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерной матрице.

2. Дано количественное определение уровня межфазной адгезии и выяснено его влияние на степень усиления.

3. Показано, что степень усиления нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки (нановолокна) контролируется структурным состоянием полимерной матрицы.

4. Дана принципиально новая двухуровневая трактовка процесса агрегации углеродных нанотрубок (нановолокон). Рассмотрена фрактальная модель кристаллизации нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки.

5. Обнаружен эффект снижения вязкости расплава нанокомпозитов по мере увеличения содержания наполнителя и предложена количественная фрактальная модель для его описания.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов. Обоснованность и достоверность полученных результатов определяется использованием комплекса современного экспериментального оборудования, апробированных математических методов и физических концепций; соответствием данных экспериментов теоретическим и расчетным результатам.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложенная автором скейлинговая модель может быть использована для прогнозирования степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Перколяционная мо-

дель позволит определить предельно достижимые механические характеристики рассматриваемых наноматериалов. Определена область концентраций углеродных нанотрубок, в которой возможно их эффективное диспергирование под действием ультразвука. Важную практическую значимость имеет обнаруженный автором возможность управления вязкостью расплава нанокомпозитов, вариацией структуры нанонаполнителя.

Полученные в ходе работы результаты могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских и производственных коллективах, занимающихся разработкой и исследованием полимерных нанокомпозитов: ОАО «Композит», Институт прикладной механики РАН, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Казанский технологический университет.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты диссертационной работы были представлены в 26 печатных трудах, из которых 11 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности. Диссертационная работа З. М. Жириковой соответствует паспорту специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» в пункте 8 «Усовершенствование существующих и разработка новых методов изучения строения, физико-химических свойств полимеров в конденсированном состоянии и других свойств, связанных с условиями их эксплуатации».

Замечания по содержанию диссертационной работы.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Предложенная количественная скейлинговая модель для предсказания степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки не учитывает модуля упругости нанонаполнителя.
2. Известно, что небольшое содержание углеродных нанотрубок позволяет получить электропроводящие полимерные нанокомпозиты. Несмотря на это в работе этому вопросу не уделено внимание.
3. Не совсем понятна размерность выражения (2.2), т.к. первый член – безразмерный, а два последующих имеют размерность K^{-1} .
4. Уравнение (3.10) описывает линейную зависимость параметров $D_{жг}$ и φ_n , ссылаясь на рисунок 3.7, при этом на рисунке $D_{жг}$ имеет размерность мкм, а φ_n

— безразмерная величина. Значит коэффициент пропорциональности должен иметь размерность 1/мкм.

5. На рисунке 4.11 приведено сравнение модуля Юнга E_n и предела текучести σ_T для наноматериалов полипропилен/углеродные нанотрубки. По тексту: «...из данных рисунка, следует, что пропорциональность σ_T и E_n сохраняется только для малых содержаний УНТ...» при этом оба графика на рисунке имеют одинаковые обозначения и не представляется возможным их дифференцировать по рисунку.

6. Страница 110, абзац перед уравнением (4.34), по тексту: «...рассматриваемый эффект контролируется временем релаксации τ_0 , определяемым согласно следующей формуле [52] ...». Из текста следует, по приведенной формуле должно определяться время релаксации, однако, в ней определяется коэффициент $\varphi_{кл}^{рел}$.

Приведенные замечания ни в кое мере не снижают научной и практической значимости работы

Разумеется, высказанные замечания носят сугубо частный характер и не ставят под сомнение концепцию диссертационного исследования, правомерность выбора темы, рассматриваемого материала, научную методологию, справедливость сформулированных выводов

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Диссертация Жириковой Заиры Муссавны на тему: «Влияние параметров углеродных нанотрубок на структуру и свойства полимерных нанокомпозитов» является завершенной научно-исследовательской работой выполненной автором самостоятельно на достаточно высоком научном уровне. Работа написана литературным языком, грамотно, стиль изложения доказательный. Диссертационная работа содержит достаточное количество рисунков, графиков, имеются пояснения и теоретические расчеты. По каждой главе и работе в целом имеются выводы. Основные этапы работы, выводы и результаты представлены в автореферате. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. По уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов диссертация удовлетворяет всем требованиям установленным пунктом 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени

кандидата наук, а её автор Жирикова Заира Муссавна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Материалы диссертации и отзыв на нее заслушаны и обсуждены на объединённом заседании кафедры «Сопротивление материалов» и кафедры «Техническая механика». Протокол от 05 октября 2018 года № 2.

Заведующий кафедрой «Сопротивление материалов», кандидат технических наук, доцент

Степан Викторович
ЛИТВИНОВ

Заведующий кафедрой «Техническая механика», доктор технических наук, профессор

Леонид Николаевич
ПАНАСЮК

Подписи рук к.т.н., доц., зав. каф.

«Сопротивление материалов»

С. В. Литвинова, д.т.н., проф., зав. каф.

«Техническая механика» Л. Н. Панасюка

удостоверяю: начальник управления кадров



Ольга Ивановна
КОСТИНА

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Донской государственный технический университет», 344000, Россия, г. Ростов-на-Дону, Площадь Гагарина, 1, тел.: 8(800)100-19-30, e-mail: reception@donstu.ru.

Кафедра «Сопротивление материалов»: 344022, Россия, Ростов-на-Дону, ул. Социалистическая, 162, корп. 26, каб. 202, тел.: 8(863)201-91-36, e-mail: litvstep@gmail.com.