

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико – математических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории «Твердофазных химических реакций» ФГБУН «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН» Александрова Алексея Ивановича на диссертационную работу Гасымова Мираги Мирхаким Оглы на тему: «Получение и исследование свойств полимерных композиций на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности, содержащих углеродные нанонаполнители: восстановленный оксид графена и нанопластины графита», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Актуальность темы исследования. Разработка новых полимерных композиционных материалов, модифицированных углеродными нанонаполнителями, такими как графен и его производные, представляет собой одно из наиболее динамично развивающихся и востребованных направлений в современной химии и материаловедении. Особую значимость данное направление приобретает в контексте глобального тренда на замену традиционных полимеров, производимых из невозобновляемых нефтехимических ресурсов, на более экологичные полимеры, получаемые из природного сырья. В этой связи полилактид (ПЛА) как биоразлагаемый и биосовместимый полимер, синтезируемый из возобновляемого сырья, является исключительно перспективным объектом для исследований. Однако присущие ПЛА недостатки, в частности, сравнительно невысокая термостойкость и хрупкость, ограничивают сферу его практического применения. Введение углеродных нанонаполнителей рассматривается как эффективный путь для целенаправленной модификации и улучшения комплекса эксплуатационных характеристик подобных «зеленых» полимеров. В то же время добавление углеродных нанонаполнителей в полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), являющийся одним из самых распространенных и крупнотоннажных полимеров, может существенно расширить области его применения. Эти факторы определяют высокую актуальность диссертационной работы Гасымова М.М.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных результатов и выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 165 страницах и включает в себя 47 рисунков и 12 таблиц.

Во введении сформулированы цели и задачи исследования, а также практическая значимость и научная новизна работы.

В первой главе проведен анализ литературных данных и показано, что введение в состав полилактида и полиэтилена низкой плотности углеродных нанонаполнителей – нанопластин графита (НПГ) и восстановленного оксида графена (ВОГ) – позволяет получить композиты с улучшенными свойствами. К числу таких свойств относятся повышенная механическая прочность, термическая стабильность и электропроводность.

Во второй главе дано описание объектов исследования, методик получения модифицированных композиций, а также перечень применяемых методов анализа их структуры и характеристик.

В третьей главе представлены и проанализированы результаты проведенного исследования. Полимерные нанокомпозиты с углеродными наполнителями были получены на основе двух типов полимеров: биоразлагаемого термопласта, получаемого из возобновляемых ресурсов (молочной кислоты, производимой из сельскохозяйственных отходов) полилактида и широко распространенного синтетического полимера ПЭНП. Для получения композиций ПЛА с нанопластинами графита (НПГ) и восстановленным оксидом графена (ВОГ) применялись два метода: жидкофазный (в хлороформе с ультразвуковой обработкой) и смешение в расплаве (с использованием смесителя Брабендера). Композиции на основе ПЭНП с теми же наполнителями были получены методом твердофазного смешения в роторном диспергаторе.

Сравнительный анализ морфологии композитов, полученных жидкофазным способом и под действием сдвиговых деформаций, продемонстрировал принципиальные различия двух этих методов. Так для жидкофазного метода характерно образование локализованных агрегатов наполнителя и пористой структуры, возникающей при испарении растворителя. При этом увеличение концентрации наполнителя изменяет лишь объемную долю фазы, но не характер её распределения. Напротив, сдвиговые деформации при смешении в расплаве обеспечивают формирование более совершенной морфологии с равномерным распределением коагулированных частиц наполнителя размером ~100 нм по объему полимерной матрицы. Поскольку структурные дефекты наполнителя негативно влияют на их армирующую способность, использование методов, способствующих гомогенизации, позволяет улучшить комплекс свойств композита. Когезионный тип разрушения полимерной фазы подтверждается наличием агломератов на сколах без признаков адгезионных повреждений.

Анализ микрофотографий сколов пленочных композиций на основе ПЭНП демонстрирует существенные различия в морфологии дисперсной фазы. В образце ПЭНП–НПГ наблюдаются крупные чешуйчатые агломераты

наполнителя, характеризующиеся неравномерным распределением в полимерной матрице. В отличие от этого, композиция ПЭНП–ВОГ характеризуется наличием значительно более мелких червеобразных частиц, распределенных более однородно. Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе смешения происходит интенсивное диспергирование частиц наполнителя ВОГ. Указанные морфологические различия обуславливают разницу в пористости и комплексе механических характеристик полученных материалов.

В диссертационной работе показано, что метод получения композитов на основе полилактида (ПЛА) с нанонаполнителями значительно влияет на их механические свойства. Если при смешении в расплаве модуль упругости практически не меняется, а прочность растёт с увеличением доли наполнителя, то жидкофазный метод приводит к незначительному росту модуля упругости и резкому падению прочности, особенно при его высоких концентрациях. Полученные результаты объясняются лучшим диспергированием наполнителя в первом случае, тогда как во втором — его агрегацией, создающей структурные неоднородности, которые приводят к снижению прочностных характеристик полученных композиций.

Комплексный анализ электропроводящих свойств композитов на основе ПЛА выявил зависимость порога перколяции от химической природы наполнителя и метода получения.

Методом гель-проникающей хроматографии и механическими испытаниями была оценена устойчивость систем ПЛА-НПП к влиянию УФ-облучения. Результаты исследований подтвердили, что введение наполнителя НПП приводит к значительному повышению фотостабильности полученных композиционных пленок и увеличению их прочностных характеристик, особенно при более высоких концентрациях наполнения.

Анализ деформационных параметров ПЭНП в зависимости от концентрации и природы наполнителя выявил общую тенденцию для обеих исследуемых систем: введение нанонаполнителей повышает жесткость, но снижает предельную прочность. При этом композиты ПЭНП–НПП демонстрируют более высокие значения прочности по сравнению с системой ПЭНП–ВОГ, что объясняется морфологическими различиями, обусловленными структурными особенностями используемых наполнителей.

В рамках настоящей работы выполнено сравнительное изучение влияния природы углеродных нанонаполнителей на реологические свойства и вязкостные характеристики композиций на основе ПЭНП. Исследование реологических свойств расплавов показало различный характер влияния наполнителей на эффективную сдвиговую вязкость. Если для композиций

ПЭНП–НПГ характерна прямая зависимость вязкости от концентрации наполнителя, то в системе ПЭНП–ВОГ наблюдается минимум вязкости при содержании наполнителя 0.15 мас. %. Указанная особенность обусловлена спецификой межфазного взаимодействия в системе ПЭНП–ВОГ, а именно образованием менее плотного граничного слоя.

Достоверность полученных данных и выводов диссертации обеспечивается привлечением большого числа современных методов исследования и последующей интерпретацией результатов, базирующейся на проведении их сравнительного анализа с литературными источниками.

Соответствие автореферата диссертации. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации, что подтверждает квалификацию автора. Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию и представлены на 18 международных и всероссийских докладах, а также изложены в 8 статьях.

В целом диссертационная работа представляет собой законченное исследование, содержащее в себе результаты углубленного сравнительного изучения влияния способа получения и природы углеродных нанонаполнителей на свойства полимерных композиций на основе полимеров различных классов. Полученные результаты, несомненно, могут быть использованы в исследованиях, направленных на создание полимерных композиций, содержащих углеродные нанонаполнители, и расширению потенциальных областей их практического использования.

Замечания по диссертационной работе. Вместе с тем, в ходе прочтения диссертации возникает ряд вопросов и замечаний:

1. Не ясно, почему исследование влияния УФ-облучения на характеристики полученных систем было проведено только для композиций ПЛА-НПГ, в то время как для композиций ПЛА-ВОГ аналогичные данные отсутствуют?

2. На рисунке 3.10 приведены зависимости потери массы от температуры исходного ПЛА и композиций ПЛА–ВОГ, содержащих от 0.05 до 0.25 мас. % ВОГ, полученные смешением в расплаве. А для композиций, полученных в жидкой фазе, приведены данные для содержания ВОГ 5 и 20 мас. %. Это не корректно для сравнения влияния природы наполнителя на эти характеристики и требует пояснения.

3. В работе констатируется улучшение ряда свойств композиций, однако не изучено влияние введения наполнителей на биоразлагаемость конечных композиций. Этот аспект является ключевым при использовании композиций с ПЛА и был бы крайне интересен для их оценки.

4. Заслуживает более детального обсуждения наблюдаемое различие электропроводности композиций, полученных жидкофазным способом и смешением в расплаве. Связано ли это с агрегацией частиц наполнителя или с микропористой структурой композита при жидкофазном способе получения?

5. Также автор отдельно не рассмотрел экспериментально зафиксированный факт низкой проводимости композиций ПЭНП с углеродными нанонаполнителями. В чем причина этого эффекта?

Высказанные замечания носят рекомендательный характер и никоим образом не снижают ценности основных результатов исследования.

Диссертационная работа Гасымова М.М. является актуальным законченным научным исследованием, обладающим научной новизной и практической значимостью и полностью соответствует критериям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (с изменениями и дополнениями), предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата химически наук, а ее автор – Гасымов М.М. безусловно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор физико – математических наук
(специальность: 01.04.17. Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва), ведущий научный сотрудник лаборатории «Твердофазных химических реакций» ФГБУН «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН»



Александров Алексей Иванович

«15» октября 2025 г.

117393, г. Москва, ул. Профсоюзная,
стр.70.

e-mail: alivaleksandr@mail.ru

тел: +7 (909) 965 – 96 – 16

Подпись д.ф.-м.н. Александрова А.И.
заверяю:

Ученый секретарь ИСПМ РАН, к.х.н.



Елена Васильевна Гетманова

«15» октября 2025 г.