

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Гасымова Мираги Мирхаким Оглы «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. В современном материаловедении наблюдается устойчивый тренд, направленный на создание и всестороннее изучение новых полимерных композиционных материалов, обладающих заданным комплексом функциональных свойств. Особый интерес в данном контексте представляют композиты, модифицированные углеродными нанонаполнителями, такими как графен и его производные. Их уникальное сочетание высокой удельной поверхности, исключительных механических характеристик, термической стабильности и электро- и теплопроводности открывает широкие возможности для целенаправленного улучшения свойств традиционных синтетических и природных полимеров. Таким образом, исследования, имеющие своей целью углубленное понимание структуры, свойств и методов получения таких систем, несомненно, соответствует как текущим запросам фундаментальной науки, так и потребностям высокотехнологичных отраслей промышленности.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа Гасымова М.М. посвящена решению важной научной задачи, заключающейся в разработке методов получения и комплексном изучении свойств полимерных композиций на основе алифатического полиэфира полилактида (ПЛА), синтезированного из природного сырья, и крупнотоннажного синтетического полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), – модифицированных углеродными

нанонаполнителями (восстановленным оксидом графена (ВОГ) и нанопластинами графита (НПГ)).

Основной целью работы является систематическое сравнительное исследование влияния природы наполнителя и двух принципиально различных методов смешения – жидкофазного смешения и смешения в расплаве под действием сдвиговых деформаций – на морфологию, структуру и комплекс физико-механических, термических и функциональных свойств получаемых материалов.

Диссертация 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.

В **Главе 1** (литературный обзор) рассмотрены углеродные нанонаполнители НПГ и ВОГ, а также ПЛА и ПЭНП и композиции на их основе.

В **Главе 2** (экспериментальная часть) представлены объекты и методы исследования, такие как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), дифференциальная сканирующая микроскопия (ДСК), термогравиметрия (ТГА), измерение физико-механических характеристик, метод лазерной дифракции, рентгеновский флуоресцентный анализ (РФА), метод эксклюзионной (гель-проникающей) хроматографии (ГПХ) и др., а также различные методики приготовления композиционных материалов – смешением в расплаве и смешением в жидкой фазе.

Глава 3 посвящена анализу полученных результатов и их описанию. Особое внимание заслуживает проведенный детальный морфологический анализ полученных композиций. С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) наглядно продемонстрировано фундаментальное различие в структуре композитов, полученных различными методами. Установлено, что жидкофазный метод смешения приводит к образованию крупных агрегатов наполнителя в объеме полимера с образованием

микропористой структуры, обусловленной испарением растворителя. В то же время, метод смешения в расплаве обеспечивает формирование значительно более однородной структуры с равномерным распределением коагулированных частиц наполнителя размером порядка 100 нм, находящихся в объеме полимерной матрицы. Это структурное преимущество напрямую коррелирует с наблюдаемым улучшением механических свойств.

Проведенное сравнительное исследование механических характеристик выявило четкие закономерности, согласно которым при смешении в расплаве увеличение концентрации наполнителя приводит к росту предельной прочности при растяжении, в то время как модуль упругости изменяется незначительно. Напротив, при жидкофазном методе наблюдается обратная тенденция – прочностные характеристики снижаются, особенно при высоких степенях наполнения, что убедительно объясняется наличием крупных агрегатов, выступающих в роли концентраторов напряжений. Данные выводы имеют важное прикладное значение для выбора оптимальной технологии получения композитов с требуемым набором свойств.

Существенным результатом является определение порога перколяции электропроводности для композиций на основе ПЛА. Автором установлена зависимость этого критического параметра как от химической природы используемого углеродного наполнителя (ВОГ или НПП), так и от примененного метода диспергирования, что вносит значительный вклад в понимание механизмов формирования электропроводящих сетей в подобных системах.

Важным с практической точки зрения разделом работы является исследование устойчивости полученных материалов к деструктивному воздействию ультрафиолетового излучения. Комбинация методов гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и механических испытаний позволила Автору убедительно показать, что введение НПП в матрицу ПЛА существенно замедляет процесс фотоокислительной деструкции полимера, что расширяет

потенциальные области эксплуатации таких материалов в условиях окружающей среды.

При исследовании композиции полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с графеновыми наполнителями было установлено, что композиции, содержащие НПП, обладают более высокими значениями механических характеристик, чем композиции с ВОГ, что может иметь практическое значение при создании композиций, содержащих углеродные нанонаполнители.

Исследование реологического поведения композиций ПЭНП с углеродными наполнителями показало, что их малые добавки оказывают существенное влияние на вязкость материалов, при этом важным фактором является также и природа используемого наполнителя, при этом установлены особенности изменения вязкости в зависимости от концентрации наполнителя.

Научная новизна диссертации состоит в установлении закономерностей влияния способа введения наполнителя и его концентрации на комплекс физико-механических, структурных, термических свойств полученных композитов с матрицей на основе полилактида, а также их электрическую проводимость и устойчивость к фотоокислительной деструкции. Также установлены детали механизма влияния углеродных наполнителей на физико-механические, структурные, реологические и электрические свойства композитов с матрицей на основе полиэтилена низкой плотности. Таким образом, научная новизна результатов, представленных в диссертации, явно выражена, корректно сформулирована Автором диссертации и не вызывает сомнений.

Практическая значимость представленных результатов состоит в получении композиционных материалов, сохраняющих приемлемые физико-механические свойства, а также термостойкость, при значительном увеличении устойчивости к фотоокислительной деструкции и электрической проводимости. Первое обстоятельство может существенно продлить срок

эксплуатации композитов, тогда как второе несомненно будет препятствовать накоплению статического электричества. Полученные результаты могут представлять интерес для профильных организаций, работа которых связана с разработкой новых композиционных материалов, таких как ИСПМ РАН, ИНХС РАН, ИНЭОС РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, РТУ (МИРЭА), ОАО «Композит» и других учреждений.

Теоретическая значимость работы состоит в обнаружении корреляций между составом, структурой, способом введения наполнителя и свойствами для композитов на основе полилактидной матрицы и матрицы на основе полиэтилена низкой плотности при их наполнении восстановленным оксидом графена и нанопластинами графита.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных методов исследования адекватных поставленным задачам, корректной интерпретацией полученных данных и их сопоставлением с литературными источниками.

Соответствие автореферата содержанию диссертации подтверждается полным отражением в нем основных результатов работы.

Результаты диссертации были представлены на 18 международных и всероссийских конференциях и опубликованы в 8 статьях в рецензируемых изданиях. Таким образом, основные результаты диссертации опубликованы в достаточном числе статей в рецензируемых журналах, а также прошли значительную апробацию.

Несмотря на в целом положительную оценку диссертации по ее содержанию имеются следующие вопросы и замечания:

1. В соответствии с утверждением Автора на стр. 73 в таблице 3.1 должны были быть приведены удельные поверхности образцов, однако их значения отсутствуют. Вероятно, это техническая ошибка.
2. Имеются неудачные объяснения полученных экспериментальных зависимостей. Например, на стр. 83 – 84 написано «Из рассмотрения приведенных на рис. 3.7 кривых видно, что введение наночастиц в ПЛА

приводит к возрастанию модуля упругости E_0 и снижению значений разрывного напряжения σ_p и удлинения при разрыве ε_p , которые для всех композиций остаются весьма низкими, что объясняется высокой жесткостью системы.» при этом непонятно, что подразумевает Автор под жесткостью системы? Также на стр. 90 утверждается «При высоких концентрациях ВОГ в смесях в силу структурных особенностей композиций зависимость стабилизации от концентрации наполнителя снижается.», однако, так и не ясно о каких структурных особенностях идет речь?

3. Спорным является утверждение на стр. 94 «Вероятной причиной повышения степени кристалличности этих систем по сравнению с аналогичными системами, содержащими ВОГ, является рост скорости образования зародышей (нуклеирующий эффект) кристаллитов ПЛА на поверхности упорядоченных планарных наночастиц НПГ по сравнению с их ростом на “дефектных” гофрированных частицах ВОГ. Приведенные выше количественные характеристики процентного содержания кислорода и свободной удельной поверхности НПГ и ВОГ, демонстрирующие десятикратное уменьшение процентного содержания кислородсодержащих групп и трехкратное уменьшение удельной свободной поверхности частиц НПГ по сравнению с частицами ВОГ (табл. 3.1), служат дополнительным подтверждением данного предположения». Во-первых высокая, а не низкая удельная поверхность должна способствовать нуклеации на поверхности. Во-вторых, более вероятным кажется, что восстановленный оксид графена, содержащий полярные кислородсодержащие группы должен в первую очередь взаимодействовать с остатками лактида в цепи, содержащими сложноэфирные группы, и это могло бы служить объяснением наблюдаемому уменьшению степени кристалличности с ростом массовой доли наполнителя (восстановленный оксид графена). В-третьих, не ясно почему увеличение доли аморфной фазы при наполнении полилактида восстановленным оксидом графена не приводило к уменьшению его хрупкости?

4. Автором показан красивый и важный эффект увеличения устойчивости полилактида к действию УФ излучения при наполнении восстановленным оксидом графена и нанопластинами графита. Вместе с тем, объяснения этому эффекту так и не приведены, хотя, вероятно, это связано просто с захватом образующихся при фотоокислительной деструкции радикалов частицами углеродного наполнителя.

5. Важные данные о механизме взаимодействия матрицы и наполнителя можно было бы получить из данных по ударной вязкости композитов разной степени наполнения. Однако, этих результатов в работе не приведено. Данное замечание носит характер рекомендации.

6. Как следует из названия диссертации, в качестве наполнителей предполагалось использовать углеродные нанонаполнители. Однако, как следует из рис. 3.1 и 3.2 размер частиц «нанонаполнителей» значительно превышает нанометровый диапазон и составляет десятки микрометров.

Перечисленные замечания относятся к частным вопросам и не влияют на выводы, сформулированные в диссертации, а также не умаляют ее значимости и научной новизны.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности

1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) в направлениях исследования п. 3, 6, 7, 9.

По совокупности актуальности, научной новизны, теоретической и практической значимости диссертация Гасымова Мираги Мирхаким Оглы «Получение и исследование свойств полимерных композиций на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности, содержащих углеродные нанонаполнители: восстановленный оксид графена и нанопластины графита» отвечает требованиям п.п. 9 - 14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями) и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли

знаний, а именно установление закономерностей влияния концентрации и способа введения дисперсных углеродных наполнителей на комплекс свойств композитов с матрицей на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности, а ее автор, Гасымов Мирага Мирхаким Оглы, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

заведующий кафедрой биоматериалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктор химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения), доцент (02.00.06 Высокомолекулярные соединения)

Межуев Ярослав Олегович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Подпись заведующего кафедрой биоматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктора химических наук, доцента Межуева Ярослава Олеговича

у д о с т о в е р я ю

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

доктор технических наук,

профессор



Николай Александрович Макаров