

## **ВІДГУК**

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Маруженка Олексія Васильовича**

**"Структура, електричні та термічні властивості нанокompозитів з  
гібридними наповнювачами",**

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук  
за спеціальністю 01.04.19 – фізика полімерів.

**Актуальність теми дисертації.** Полімерні композиційні матеріали викликають особливий інтерес за рахунок їх унікальних фізико-хімічних властивостей. На сьогоднішній день вуглецеві наноаповнювачі (вуглецеві нанотрубки, графен, графітові наночастинки, фулерени, наноалмази) розглядають як одні з найбільш перспективних наповнювачів для полімерів. Але за рахунок нанорозмірності, розподіл частинок наповнювача у композиті має свої особливості, які наразі ще не повною мірою досліджені. Також досить суттєвим фактором, що перешкоджає максимально ефективному використанню наноаповнювачів є їхня здатність утворювати агрегати при введенні у полімерну матрицю. Цілком зрозуміло, що встановлення механізмів структуроутворення та особливостей перколяційних процесів у системах, які містять наноаповнювачі, є основою для керованого регулювання структури та властивостей таких систем.

На сьогодні переважна більшість полімерних композитів є системами із статистичним розподілом наповнювача. Однак, такі системи є складними для дослідження, адже при такому розподілі перколяційний кластер утворюється випадковим чином, тому дуже складно спрогнозувати кінцеві властивості такого матеріалу. Рішенням цієї проблеми є формування полімерних композитів з впорядкованою структурою наповнювача, так звані сегреговані системи.

Одним із підходів для поліпшення функціональних властивостей полімерних композиційних систем є використання комбінації декількох наповнювачів (створення гібридного наповнювача). Синергізм застосування різних типів наповнювачів проявляється в покращенні властивостей гібридних полімерних композитів порівняно з системами з одним наповнювачем. Існування синергетичних ефектів при застосуванні різних типів наповнювачів демонструє великий потенціал для створення полімерних композитів.

Таким чином, тема дисертаційної роботи Маруженка О. В., яка присвячена важливій науковій задачі, а саме встановленню закономірностей формування структури полімерних композитів, наповнених гібридними вуглецевими наповнювачами та дослідження впливу структурної організації на комплекс фізико-хімічних властивостей композитів є беззаперечно актуальною для сучасних нанотехнологій. Не викликає сумнівів також її відповідність спеціальності 01.04.19 – «фізика полімерів».

Актуальність роботи підтверджується також тим, що викладені результати були отримані під час проведення планових науково-дослідних робіт у відділі полімерних композитів Інституту хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України (ІХВС НАНУ), а саме: “Розвиток фундаментальних уявлень про створення наноструктурованих полімерних систем з функціональними властивостями”, (2014-2018 рр; № держ.реєстр. 0113U007942); “Фундаментальні дослідження функціональних полімерів та композитів на їх основі”, (2017-2021 рр; № держ.реєстр. 0117U004028), “Створення нових електроактивних полімерних композитів з гібридними нанонаповнювачами на основі концепції синергізму” (2015-2019 рр; № держ.реєстрації 0115U003622). Дисертація виконувалась у рамках договору про співкерівництво між Інститутом хімії високомолекулярних сполук НАН України (ІХВС НАНУ) та Національним інститутом прикладних наук Ліону (INSA Lyon), Франція. Частина роботи виконана в рамках міжнародних

проектів між Польською академією наук та Національною академією наук України “Розробка новітніх полімерних нанокompозитів з покращеними характеристиками з використанням перспективного вуглецевого наповнювача – антрацита як аналога графена” (2015-2017) та “Створення високоефективних полімерних нанокompозитів на основі різноманітних графеноподібних карбонових нанонаповнювачів ” (2018-2020).

**Достовірність та обґрунтованість** отриманих результатів та висновків забезпечується аргументованою постановкою експериментальних та теоретичних задач, використанням фізично обґрунтованих сучасних експериментальних методик досліджень. Переважна більшість експериментальних результатів отримана на основі загально визнаних методів.

Дисертаційна робота **Маруженка О. В. "Структура, електричні та термічні властивості нанокompозитів з гібридними наповнювачами"**, має традиційну структуру і складається зі вступу, **п'яти розділів**, висновків, списків використаних джерел до кожного розділу та додатку; викладена на 204 сторінках, містить 67 рисунків та 10 таблиць. Список використаних джерел складається зі 307 найменувань вітчизняних та зарубіжних авторів.

**Мета і завдання дослідження.** Метою даної роботи є встановлення закономірностей формування морфологічної структури полімерних композитів, наповнених індивідуальними та гібридними нано- та мікронаповнювачами різної природи, дослідження впливу структурної організації на електрофізичні, термічні та механічні властивості композитів.

Реалізація поставленої мети вимагає вирішення **наступних завдань**:

- провести аналіз впливу концентрації нанонаповнювачів на електричні, теплофізичні та механічні характеристики композитів, описати отримані результати відповідними моделями;
- дослідити ефект впливу гібридних наповнювачів на електрофізичні властивості композитів;

- вивчити вплив просторового розподілу наповнювача (сегрегований, або статистичний розподіл) на перколяційну поведінку та термічні параметри композитів;
- оцінити вплив масштабного фактору (мікро-, нано­наповнювачі) на електричні та термічні властивості композитів;
- виявити вплив типу провідного наповнювача та характеру його просторового розподілу на ефективність поглинання електромагнітного випромінювання полімерними композитами;
- дослідити механічні та п'єзорезистивні властивості сенсорного матеріалу на основі еластомеру з сегрегованим розподілом гібридного нано­наповнювача.

У *вступній частині* дисертації (анотація, вступ) дисертант чітко сформулював актуальність, мету і задачі роботи та дав короткий, але конкретний і змістовний виклад основних результатів, новизни та наукового і практичного значення роботи.

У *першому розділі* проведено детальний огляд літературних джерел за темою дисертаційної роботи. Було розглянуто залежність фізичних характеристик композитів від просторового розподілу наповнювача, методу формування та впливу гібридизації наповнювача на електрофізичні характеристики композитів.

У *другому розділі* наведено детальний опис використаних матеріалів. Термопластичні полімерні композити були сформовані на основі надвисокомолекулярного поліетилену, поліпропілену, поліетилену високої густини, та містили різні типи карбонових наповнювачів: термооброблений антрацит, графен, терморозширений графіт, графітові нанопласти­ни, вуглецеві нанотрубки та їх комбінації (гібридні наповнювачі). Також детально представлені умови приготування зразків та експериментальних методів, які дисертант використовував в процесі досліджень.

У *третьому розділі* наведено результати дослідження структури та властивостей сегрегованих полімерних композитів, наповнених різними типами вуглецевих наповнювачів. Встановлено, що формування сегрегованої структури, в якій частинки наповнювача локалізовані на поверхнях полімерних зерен, призводить до утворення провідного каркаса в полімерній матриці і значно зменшує поріг перколяції. Для сегрегованої системи, наповненої нано-наповнювачем графеном, поріг перколяції набагато нижче, ніж для системи з мікронаповнювачем антрацитом. Гібридний наповнювач графен/антрацит, виявляє поріг перколяції, набагато нижчий, ніж значення, розраховане з використанням правила суміші. Синергізм гібридного мікро/нано-наповнювача пояснюється бріджинг-ефектом, який обумовлений розташуванням наночастинок між мікрочастинками наповнювача. Експериментальні результати теплопровідності вказують на кращий тепловий транспорт через фазу наповнювача в сегрегованій структурі, що, очевидно, пов'язане з високою локальною концентрацією наповнювача в провідному каркасі, порівняно з низькою середньою концентрацією наповнювача в композиті з випадковим розподілом частинок наповнювача по всьому полімеру.

У *четвертому розділі* представлені результати дослідження екрануючих властивостей композитів, які містять вуглецеві наповнювачі. Полімерні композити, які містять вуглецеві нано- і мікронаповнювачі створюють сегреговану структуру, яка складається з упорядкованого розподілу частинок наповнювача в полімерній матриці у вигляді регулярної основи з періодом, рівним розміру полімерних зерен. Збільшення електропровідності композитів разом із збільшенням вмісту вуглецевого наповнювача призводить до істотного збільшення параметрів екранування. В сегрегованих полімерних композитах параметри екранування значно збільшуються за рахунок поглинання, викликаного внутрішнім відбиттям на провідних стінках каркаса, що складається з високої концентрації провідних

частинок. Було встановлено, що вуглецеві нанонаповнювачі створюють найбільш ефективну основу, яка забезпечує високий рівень поглинання ЕМВ при низьких концентраціях. Отримані результати свідчать про перспективність використання вуглецевих нанорозмірних і мікрозольованих наповнювачів як ефективних захисних матеріалів.

*П'ятий розділ* присвячено дослідженню п'єзорезистивних властивостей полімерних композитів з сегрегованою структурою наповнювача. Показано, що системи з сегрегованою структурою на основі еластомеру (подрібненої гуми) і гібридними електропровідними нанонаповнювачами, проявляють яскраво виражений п'єзорезистивний ефект. Циклічні дослідження електричного відклику залежно від прикладеного зовнішнього навантаження показали лінійний зв'язок деформації матеріалу і зміни струму через зразок та демонструють стійку довготривалу стабільність. Розрахунок параметрів п'єзорезистивного ефекту показав, що їх значення перевищують найкращі літературні аналоги. Дослідження п'єзорезистивного ефекту в широкому температурному інтервалі показали стабільність основних характеристик та можливість експлуатації композиту в широкому діапазоні температур.

Підсумовуючи аналіз змісту роботи, можна виділити декілька елементів, що саме складають **наукову новизну дисертаційної роботи**:

- Вперше було встановлено, що гібридизація вуглецевих наповнювачів за розміром або форм-фактором характеризується синергічним ефектом, який приводить до суттєвого зниження порогу перколяції.
- Встановлено, що внаслідок упорядкованої регулярної структури, сегреговані композити є більш ефективними в якості екрануючих електромагнітне випромінювання матеріалів внаслідок наявності внутрішнього множинного відбивання електромагнітної хвилі.

- Вперше запропоновано метод формування сегрегованої структури еластичного п'єзорезистивного сенсорного матеріалу з використанням полімера-носія, який утворює провідну фазу.
- Вперше показано, що гібридний наповнювач забезпечує високі п'єзорезистивні параметри композитів і стабільність електричного відклику в широкому часовому та температурному інтервалі.

Дисертаційна робота **Маруженка О. В.** викладена науковою мовою, містить значну кількість ілюстративного матеріалу, добре оформлена у відповідності до діючих вимог. Особливо можна відмітити значний об'єм експериментального матеріалу, отриманого автором роботи, що й відображено значною кількістю рисунків і таблиць.

**Характеризуючи дисертаційну роботу Маруженка О. В. в цілому,** можна стверджувати, що вона є завершеною науково-дослідною роботою, змістовна за послідовністю поданих результатів та їх теоретичним осмисленням, а отримані результати, висновки і рекомендації даної роботи в сукупності мають **наукову цінність**.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає, перш за все, у встановленні оптимальних концентрацій та співвідношення наповнювачів для отримання п'єзорезистивного матеріалу із стабільними характеристиками, що може використовуватися для реєстрації малих зусиль та деформацій, що захищено патентами. Також отримано композитний матеріал з високими поглинаючими властивостями в діапазоні надвисоких частот, який є перспективним для створення екранів та захисних покриттів від електромагнітного випромінювання.

За результатами проведених при виконанні дисертаційної роботи досліджень автором **опубліковано** 33 наукові праці, у тому числі 7 статей, 2 патенти на корисну модель та 24 тези доповідей у збірниках матеріалів конференцій. Варто відмітити, що наведені публікації відповідають вимогам наказу МОН України від 17.10.2012 р. № 1112 (зі змінами) «Про

опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук», зокрема підпункту 2.2. Результати роботи пройшли успішну апробацію на представницьких наукових конференціях як в Україні, так і за кордоном.

Представлені роботи та автореферат, в якому визначено особистий внесок здобувача, повністю відображають зміст та висновки дисертаційної роботи.

Разом з тим робота не позбавлена деяких недоліків, зокрема:

1. Огляд літератури містить дуже великий підрозділ присвячений формуванню сегрегованих полімерних систем, який займає більше половини всього об'єму першого розділу. На мою думку, його можна було б значно скоротити, адже він є більш технологічним, а сконцентруватися, наприклад, на фізичних процесах, які протікають у нанонаповнених системах, наприклад, більш детально описати моделі електропровідності, п'єзорезистивності, поглинання електромагнітного випромінювання.
2. До речі, в оглядовий розділ доцільніше було б включити дані про матеріали для захисту від електромагнітного випромінювання та сенсори, які приведені у різних підрозділах четвертого та п'ятого розділів. Так матеріали сприймався б краще.
3. На мою думку, робота пересичена великою кількістю об'єктів дослідження. Це різні, як за природою (термопласти, еластомери), так і за фазовим станом, типи полімерних матриць, а також різні наповнювачі, яких у дослідженні було аж п'ять, не враховуючи їх комбінацію при створенні гібридних наповнювачів. Роботу значно підсилило, якби дисертант обрав менше об'єктів, проте більш детально вивчив фізику процесів, які у них відбуваються.



4. Як відомо існують декілька методик визначення порогу перколяції. У дисертації не вказано, як саме автор визначав критичну концентрацію  $\phi_c$ .
5. Оскільки перколяція є критичним явищем, то перехід від непровідного у провідний стан має відбуватися у вузькому інтервалі концентрацій наповнювача. Тому визначення критичного індексу  $t$  у широкому інтервалі концентрацій наповнювача (10-15 об.%) значно збільшує його похибку. Для більш точного визначення  $t$  слід працювати в дуже вузькій області поблизу порогу перколяції.
6. Незрозумілим також залишається те, чому автор для порівняння особливостей електропровідності систем із статистичним розподілом та сегрегованих систем використовує різні матриці. Наприклад на рис. 3.2а порівнюються системи на основі ПП та НВМПЕ. Однак це різні матриці із різними характеристиками, тому пороги перколяції можуть значно відрізнятися лише за рахунок матриць, а не методів формування.
7. Велике запитання викликає висновок, зроблений при описі графіків на рис 3.12, де розглядається вплив наповнювача на ступінь кристалічності зразків. Там вказано, що ступінь кристалічності зростає зі збільшенням концентрації наповнювача до 10 об.% з 75% до 85%, тому що наповнювач проявляє свої нуклеаційні властивості. Цей висновок викликає сумніви, адже при такому високому вмісті наповнювача утворюються агрегати, які вже не беруть участі у зародкоутворенні кристалічної фази полімеру.
8. На рис. 4.5 не вказано вміст наповнювача у системі.

Зроблені зауваження не впливають на загальну високу оцінку роботи та не викликають сумнівів в оригінальності, науковій та практичній значущості отриманих результатів.

Таким чином, за актуальністю, новизною, науковим рівнем, об'ємом виконаних експериментальних досліджень і одержаних результатів дисертаційна робота "Структура, електричні та термічні властивості нанокompозитів з гібридними наповнювачами", повністю відповідає усім вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінетом Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 (зі змінами), зокрема пунктам 11-13, а її автор – Маруженко Олексій Васильович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19 – фізика полімерів.

**Офіційний опонент:**

Професор кафедри фізики та математики  
Миколаївського національного університету  
імені В. О. Сухомлинського,  
доктор фізико-математичних наук,  
доцент

Е. А. Лисенков

**Підпис Е. А. Лисенкова засвідчую:**

Проректор із науково-педагогічної роботи  
Миколаївського національного університету  
імені В. О. Сухомлинського,  
доктор технічних наук, доцент



Р. В. Дінжос