

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу ЛИСЕНКОВА Едуарда Анатолійовича

«Перколяційні явища у системах на основі

аліфатичних олігоетердіолів та вуглецевих нанотрубок»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.19 – фізика полімерів

Одним з найважливіших напрямків сучасної фізики полімерів є дослідження так званих полімерних нанокомпозитів – матеріалів, в яких полімерна матриця містить дисперговані (розподілені) частинки інших речовин, які завдяки спрямованому синтезу або подрібненню мають характерні розміри на рівні одиниць чи десятків нанометрів. Внесення таких наночастинок навіть у невеликих концентраціях може істотно змінювати механічні, електрофізичні та інші властивості полімерів, перетворюючи їх у композитні наноматеріали з великими перспективами практичного застосування. Розробки і дослідження полімерних нанокомпозитів проводяться в світі широким фронтом, з'являються все нові і нові комбінації різних полімерів і наночастинок різних типів, і в багатьох випадках отримані результати вже привели до створення матеріалів, придатних до промислового виробництва і використання. Дуже цікавим типом наночастинок є вуглецеві нанотрубки (ВНТ), які завдяки їх геометричній анізотропії можуть приводити до структурування композитної системи на мікрорівні з істотним покращенням функціональних характеристик. Проте, переважна більшість робіт у цьому напрямку виконується на «матеріалознавчому» рівні, і дослідження нанокомпозитів із залученням експериментальних і теоретичних засобів сучасної фізики вельми нечисленні внаслідок високої складності таких систем. Основна ідея дисертації Е. А. Лисенкова полягає, з одного боку, у використанні для експериментальних досліджень фізичних явищ в нанокомпозитах модельних систем на основі полімерів відносно простої структури, а з іншого – в творчому застосуванні для інтерпретації отримуваних результатів сучасних методів теоретичної фізики, таких, як

теорія перколяції та теорія фазових переходів і критичних явищ зі скейлінговим підходом. Це робить дисертаційну роботу вельми актуальною і важливою як з фундаментальної, так і з практичної точки зору. Не викликає сумнівів також її відповідність спеціальності «фізика полімерів».

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 дано детальний і ґрунтовний аналіз сучасного стану теорії перколяції та критичних явищ в аспекті їх застосовності до наповнених полімерних систем. Після аналізу основних понять і задач теорії перколяції дано опис існуючих моделей перколяційних кластерів і аналіз наявних даних з електропровідності систем полімер-ВНТ поблизу порогу перколяції; відзначено можливі причини притаманної більшості робіт невідповідності між результатами експериментів та теоретичних розрахунків. Далі автор докладно (на мою думку, аж занадто докладно) викладає теорію критичних явищ, вказуючи на можливість розгляду перколяції як аналога критичних явищ із заміною температурної координати на концентраційну. Обговорюються умови універсальності критичних індексів та застосовність такого підходу до перколяційних переходів. Далі розглядаються теорії електропровідності наповнених полімерних систем для концентрацій, далеких від околу порогу перколяції, з урахуванням різних типів контактів між розподіленими частинками. Дано огляд експериментальних робіт із досліджень мікроструктури та різних фізичних властивостей систем які містять дисперговані ВНТ. Показано, що в більшості випадків особливості, пов'язані з утворенням перколяційних кластерів в околі критичної концентрації, не були чітко визначені, що унеможливило застосування теорії критичних явищ; також практично не розглядалися випадки матриць з високою власною електропровідністю. Завершується перший розділ чіткими висновками з аналізу літератури, на основі яких сформульовано конкретні задачі роботи.

У другому розділі дисертації описано матеріали і методи досліджень. Як модельні полімери відносно простої структури, використано три різновиди поліетиленгліколів (ПЕГ) різної молекулярної маси, які при

нормальних умовах знаходяться в стані рідини або в твердому стані з певним ступенем кристалічності, ще два гомологи ПЕГ з більшою довжиною алкільної групи, а також спрямовано синтезовані більш складні полімери на основі поліуретанів. Наведено також характеристики використаних багат шарових ВНТ та методика їх диспергування. Вражає велика кількість використаних методів дослідження фізичних властивостей – імпедансна спектроскопія для визначення електрофізичних характеристик, оптична та сканувальна електронна мікроскопія, малокутове розсіювання X-променів, дилатометрія, вимірювання теплопровідності, швидкості поширення ультразвуку, в'язкопружних властивостей тощо. Дана аргументація вибору цих методів як взаємодоповняльних, а також наведено методично цікавий виклад статистичної обробки результатів.

Основним змістом третього розділу було з'ясування можливості застосування скейлінгового підходу до модельних систем полімер-ВНТ в околі порогу перколяції. Детально проаналізовано джерела розбіжностей між теоретично розрахованими та експериментально отриманими значеннями критичних індексів концентраційних залежностей електропровідності. В дещо неявній формі зроблено дуже важливий із загальнофізичної точки зору висновок – перколяційна поведінка систем полімер-ВНТ є ще одним цікавим прикладом універсального характеру фазових переходів, що традиційно описуються на основі т.зв. «гіпотези подібності». Тут треба відзначити (про це, на жаль, здобувач не згадав), що еквівалентність температурних і концентраційних параметрів в описі певних типів фазових і структурних переходів досить чітко виявляється в системах на основі термотропних рідких кристалів з допантами. Цей розділ дисертації містить ще багато цікавих моментів, пов'язаних з урахуванням електропровідності матриці, яка в принципі може бути одного порядку з електропровідністю диспергованих частинок, а також аналіз впливу режимів приготування зразків (неусвідомлення багатьма авторами різниці між характеристиками, питомими для композитної системи, та характеристиками, викликаними недосконалим диспергуванням чи наступними релаксаційними процесами, часто призводить до хибних висновків – тут підхід здобувача має безсумнівне методичне значення).

Центральне місце в роботі займає четвертий розділ, в якому розвинуті теоретичні підходи до опису електропровідності та процесів переносу заряду в системах олігоетердіол-ВНТ. На основі аналізу великої кількості раніше описаних моделей електропровідності в наповнених полімерних системах показано їх досить обмежену застосовність для опису широкого інтервалу концентрацій, особливо для випадку електропровідних матриць. Враховуючи можливість різних механізмів переносу заряду, показано, що експериментальні дані для досліджених в роботі систем краще описуються за допомогою моделі міжкластерної поляризації (в порівнянні з моделлю аномальної дифузії). Важливим є врахування т.зв. «контактного опору», який виникає в точці дотику окремих ВНТ, що утворюють перколяційний кластер. З урахуванням низки релевантних факторів (особливості матриці, утворення поверхневого шару навколо ВНТ, структура утворюваних агрегатів ВНТ, можливість тунелювання між сусідніми нанотрубками) автором було розроблено загалом адекватну модель для опису електропровідності систем полімер-ВНТ.

У п'ятому розділі автор розглядає вплив різноманітних зовнішніх факторів на електропровідність систем олігоетердіол-ВНТ. Це, зокрема, вплив зовнішнього електричного поля (яке, зокрема, може спричинити орієнтацію ВНТ як електропровідних анізотричних частинок з високим аспектним відношенням – з наслідками у вигляді обертання нанотрубок або утворення видовжених ланцюгів), тиску (який істотно впливає на формування електропровідних кластерів ВНТ), а також внесення до системи полімер-ВНТ різних модифікаторів типу наночастинок оксидів. Особливо цікавим є використання як модифікатора органоглин (на прикладі лапоніту, який входить у систему у вигляді ексфоліюваних плоских частинок, геометрична анізотричність яких якісно відрізняється від видовжених нанотрубок). В останньому випадку поріг перколяції істотно знижується внаслідок взаємодії частинок лапоніту з поверхнею ВНТ. Розглянуто також вплив функціоналізації нанотрубок (прищеплення до поверхні ВНТ певних функціональних груп), яка сприяє більш гомогенному розподілу нанотрубок у матриці, а також заміна кінцевих груп в олігоетері.

У шостому розділі досліджено тонкі особливості структури та зміни різних фізичних властивостей систем олігоетердіол-ВНТ, пов'язані з

перколяційними переходами в таких системах. За допомогою малокутового розсіювання X-променів отримано відомості про структуру фрактальних агрегатів ВНТ та утворюваних надмолекулярних структур макромолекул на нано-рівні. Тут цікавим є порівняння персистентної довжини макромолекул і ВНТ, які теж мають певну гнучкість, хоча і дещо меншу, ніж полімери. Показано вплив ВНТ на кінетику кристалізації полімерів, а також досліджено важливі для практичних застосувань характеристики систем олігоетердіол-ВНТ (густина, в'язкість, діелектрична проникність, теплопровідність тощо). Окремо треба відзначити дослідження теплоємності за допомогою диференціальної сканувальної калориметрії, що дозволило оцінювати ступінь кристалічності в залежності від вмісту ВНТ.

Нарешті, в сьомому розділі розвинуті в роботі підходи поширено на системи на основі сітчастих поліуретанів. Відзначено, що якісні особливості поведінки систем полімер-ВНТ, пов'язані з перколяцією, спостерігаються і для цих систем. В той же час системи на основі поліуретанів з ВНТ мають широкі можливості практичного застосування, зокрема, як поліфункціональні покриття, сенсорні матеріали для газових і тензо-датчиків тощо.

Характеризуючи роботу в цілому, треба відзначити глибоке розуміння і творче застосування автором різноманітних експериментальних методів, з використанням оригінального обладнання, оптимально пристосованого до вирішення поставлених задач, а також вдале поєднання експериментальних підходів з числовими розрахунками, зокрема, на основі методів теорії критичний явищ. Отримані результати є відтворюваними, вони добре узгоджуються як між собою, так і з загальноприйнятими уявленнями фізики полімерів та теорії фазових переходів, а також з результатами, отриманими іншими авторами на подібних системах. Це дозволяє вважати результати роботи цілком надійними і достовірними. Матеріал дисертації чітко і логічно викладений державною мовою, істотних зауважень до оформлення немає.

Не викликає сумнівів також і наукова новизна роботи. Низку важливих результатів було отримано вперше, пріоритет автора чітко засвідчено в 43 публікаціях у фахових журналах, які відповідають вимогам наказу МОН 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, де вони завжди викликали значний інтерес колег і здобули високу оцінку світової наукової спільноти.

Певна річ, що така цікава і змістовна робота також викликає деякі питання і дає привід для певних зауважень.

1. Розглядаючи поняття параметру порядку, автор чомусь обмежується феноменологічним описом типу теорії Ландау і не наводить прикладів з молекулярної теорії рідких кристалів (РК), обмежившись температурною залежністю двозаломлення на рис. 1.7. Проте саме орієнтаційне впорядкування в нематичних РК є найбільш прямим аналогом упорядкування нанотрубок як анізотричних частинок як при їх агрегації, так і при їх взаємодії з ланцюгами полімерів на масштабах порядку персистентної довжини.

2. Те саме стосується і обговорення критичних індексів. У рідких кристалах можна знайти приклади фазових переходів другого роду, індукованих зміною концентрації домішок, причому зміна певних фізичних характеристик теж описується за допомогою універсальних критичних індексів у достатньо близькому околі фазового переходу та істотно відхиляється від універсальності в більш широкому інтервалі.

3. Термограми ДСК (рис. 6.10 і 6.23) наведено лише для одного з режимів (відповідно, охолодження і нагрівання). Було б цікаво простежити поведінку протягом кількох послідовних циклів нагрівання і охолодження (відомо, що процеси агрегації ВНТ у неупорядкованих фазах значно пришвидшуються у порівнянні з упорядкованими).

4. Суто технічне зауваження – на рис. 1.10 переплутані місцями випадки (а) та (в).

Ці зауваження, безумовно, не є істотними і не знижують загальну високу оцінку роботи.

Дисертація Е. А. Лисенкова виконана на високому науковому рівні, низку важливих результатів отримано вперше, сформульовані висновки є повною мірою обґрунтованими. Внесок цієї роботи в розвиток науки є

значним як з точки зору фундаментальних питань фізики полімерів, фізики конденсованих систем та фізики наноматеріалів, так і для потенційних практичних застосувань у напрямку створення нових композитних полімерних матеріалів з високими функціональними характеристиками. Е. А. Лисенков зарекомендував себе як відомий і авторитетний вчений і фахівець високого рівня як безпосередньо в фізиці полімерів, так і в інших напрямках експериментальних і теоретичних досліджень складних молекулярних та наноструктурованих систем.

Результати роботи можуть бути використані як в наукових установах, що займаються фундаментальними проблемами фізики полімерів та фізики конденсованих систем (зокрема, питаннями фазових переходів і структурних перетворень), так і в установах, що проводять конкретні розробки зі створення нових композитних матеріалів та вдосконалення технології їх виробництва (Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, м. Харків, Інститут фізики НАН України, м. Київ, Інститут теоретичної фізики НАН України, м. Київ, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна тощо).

Практичне значення дисертації полягає, зокрема, в тому, що отримані результати становлять підґрунтя для створення нових композитних наноматеріалів, зокрема, полімерних нанокомпозитів зі зниженим порогом електричної перколяції, прогнозування властивостей яких може здійснюватись на основі розвинутих у роботі теоретичних моделей перколяційного переходу. Композитні наноматеріали на основі аліфатичних олігоетердіолів та сітчастих поліетеруретанів з диспергованими вуглецевими нанотрубками можуть, зокрема, застосовуватися як демпфувальні покриття, а також середовища для сенсорів температури, тиску та вологості. Встановлені в дисертації закономірності впливу наноаповнювачів на структуру та фізичні властивості полімерних систем відкривають шлях до створення нових поліфункціональних матеріалів з керованими властивостями.

Дисертація Лисенкова Е. А. «Перколяційні явища у системах на основі аліфатичних олігоетердіолів та вуглецевих нанотрубок», подана на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19 – фізика полімерів, повністю відповідає паспорту спеціальності.

Вона є завершеною самостійною науково-дослідною роботою, в якій вперше отримані нові науково обґрунтовані результати, які в сукупності вирішують конкретну важливу і актуальну задачу сучасної фізики полімерів – встановлення особливостей перколяційних явищ у полімерних системах на основі аліфатичних олігоетердіолів та сітчастих поліетеруретанів, наповнених вуглецевими нанотрубками.

Автореферат адекватно відображає зміст дисертації, ознак плагіату не виявлено. Результати, за якими було захищено кандидатську дисертацію, не входять до представленої дисертаційної роботи. Дисертація повністю задовольняє вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Кабінетом Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567 (п. 10, 12, 13), із змінами, внесеними згідно із постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08.2015 р. та № 40 від 12.01.2017 р., які висуваються до оформлення докторських дисертацій, а її автор – Лисенков Едуард Анатолійович – безумовно, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19 – фізика полімерів.

Офіційний опонент
 доктор фізико-математичних наук,
 професор,
 провідний науковий співробітник
 відділу наноструктурних матеріалів
 Інституту сцинтиляційних
 матеріалів НАН України



Л. М. Лисецький

Підпис Л. М. Лисецького засвідчую:

Учений секретар ІСМА НАН України
 К.Т.Н.



Ю. М. Дацько