

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.

Актуальність теми дисертації.

Композиційні матеріали, що містять вуглецеві нанотрубки (ВНТ) викликають особливий інтерес за рахунок їх унікальних фізико-хімічних властивостей. Зокрема, ВНТ характеризуються високими значеннями електропровідності, міцності на розрив, модуля Юнга та ін. Ці властивості в кінцевому випадку і визначають підвищений інтерес до робіт по створенню композиційних матеріалів на основі ВНТ, а саме: електропровідних полімерів, мембран, паливних елементів, надвисокоємнісних конденсаторів, захисних покриттів від електромагнітного випромінювання, тощо. Крім того, ВНТ характеризуються великою анізотрією форми, що дозволяє досягати бажаних властивостей нанокомпозитних систем при наднизьких концентраціях наповнювача и електрофізичні властивості таких полімерних систем залежать від характеру просторового розподілу наповнювача, .

На сьогоднішній день вуглецеві нанотрубки (ВНТ) розглядають як один з найбільш перспективних наповнювачів для полімерів. Але за рахунок нанорозмірності, формування провідної фази в електропровідних композитах має свої особливості, які наразі ще не повною мірою досліджені. Також досить суттєвим фактором, що перешкоджає максимально ефективному використанню вуглецевих нанотрубок як електропровідного наповнювача, є їхня здатність утворювати агрегати при введенні у полімерну матрицю. Цілком зрозуміло, що встановлення механізмів структуроутворення та особливостей перколяційних процесів у системах, наповнених ВНТ, є

основою для керованого регулювання структури та властивостей таких систем.

Тому відповідно постає питання про дослідження методів контрольованого регулювання структурної організації електропровідної фази в полімерних композитах, вивчення структури та комплексу фізико-хімічних властивостей систем, які містять ВНТ, розробку модельних систем, які можуть забезпечити широкий вир експериментальних умов приготування та дослідження, варіювання власних характеристик, що відкриває перспективи для створення матеріалів з прогнозованими функціональними характеристиками, що є актуальним для сучасних нанотехнологій.

Таким чином, тема дисертаційної роботи Лисенкова Е.А., яка присвячена важливій фундаментальній задачі, а саме встановленню особливостей перколяційних явищ у системах на основі аліфатичних олігоетердіолів та сітчастих поліетеруретанів (СПЕУ), наповнених вуглецевими нанотрубками є беззаперечно актуальною для сучасних нанотехнологій.

Актуальність роботи підтверджується також тим, що викладені результати були отримані під час проведення планових науково-дослідних у Миколаївському національному університеті ім. В.О.Сухомлинського відповідно до теми „ Розробка технології виготовлення та дослідження функціональних властивостей полімерних нанокompозитів, які містять анізотричні наповнювачі” (2012-2013 рр.) № держреєстрації 0112U000480. планових науково-дослідних досліджень, які проводяться у відділі фізики полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України згідно тем „ Особливості структурної організації та переносу заряду в нанокompозитах полімерних електролітів” (2011-2014 рр.) № держреєстрації 0111U007661, та „Розвиток хімічних знань про функціональні полімери і полімерні системи на їхній основі” (2012-2016 рр.) № держреєстрації 0111U009680.

Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів та висновків забезпечується аргументованою постановкою експериментальних та

теоретичних задач, використанням фізично обґрунтованих сучасних експериментальних методик досліджень і моделей досліджених явищ. Переважна більшість експериментальних результатів отримана на основі загальноновизнаних методів, використання яких супроводжується ретельним аналізом можливих помилок.

Дисертаційна робота Лисенкова Е. А. " Перколяційні явища у системах на основі аліфатичних олігоетердіолів та вуглецевих нанотрубок", має традиційну структуру і складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку; викладена на 381 сторінці, містить 133 рисунки та 31 таблицю. Список використаних джерел складається з 403 найменувань вітчизняних і зарубіжних авторів.

Мета роботи сформульована, як встановлення особливостей перколяційних явищ у системах на основі аліфатичних олігоетердіолів та сітчастих поліетеруретанів (СПЕУ), наповнених вуглецевими нанотрубками, яка передбачала розв'язання цілого ряду наукових завдань основні з яких:

- дослідження залежності електропровідності від вмісту вуглецевих нанотрубок для систем на основі аліфатичних олігоетердіолів та їх наліз у рамках скейлінгового підходу теорії перколяції; та у рамках підходів теорії критичних явищ: визначити флуктуаційні інтервали та критичні індекси електропровідності;
- моделювання концентраційних залежностей електропровідності для систем на основі олігоетердіолів та ВНТ у рамках класичних теоретичних моделей та розробку модель електропровідності, яка б враховувала внески полімерної матриці, поверхневого шару та прямих контактів між нанотрубками у загальну електропровідність системи;
- вивчення впливу різних факторів (температури, тиску, умов формування, електричного поля, введення модифікаторів) на електропровідність, механічні, діелектричні та теплофізичні властивості систем олігоетердіол-ВНТ;

- дослідження структурної організації ВНТ у олігоетерній матриці на різних масштабних рівнях та її зміни зі зростанням концентрації наповнювача;

Перший розділ дисертаційної роботи присвячений узагальнено і систематизовано існуючі дані щодо перколяційних явищ у нанонаповнених полімерних системах, приведено теоретичні підходи до їх опису. Було досить детально розглянуто перколяційні переходи у розрізі сучасної теорії критичних явищ, а також проаналізовано структуру та властивості полімерних нанокомпозитів в області перколяційного переходу. На основі наведеного аналізу сучасного стану в галузі дослідження щодо перколяційних явищ у нанонаповнених полімерних системах виділено ряд невирішених проблем та обґрунтовано основні напрямки власних досліджень.

У *другому розділі* наведено детальний опис використаних матеріалів, умови приготування зразків та експериментальних методів, які дисертант використовував в процесі досліджень, а також охарактеризовано їх точність та розраховані основні похибки вимірювань.

У *третьому розділі* наведено результати досліджень особливостей електропровідності систем олігоетердіол-ВНТ в області перколяційного переходу. Було виявлено, що спостерігається певна подібність поведінки електропровідності для систем на основі матриць які є аморфними при температурі дослідження, і матриць, які є кристалічними, що пов'язане з особливостями утворення перколяційного кластеру, який у кристалічній матриці формується більш щільним, а у аморфній – більш розпушеним.

Використовуючи ідеї теорії критичних явищ для опису перколяційної поведінки нанонаповнених систем було показано, що існує універсальна критична область, де виконується скейлінгове рівняння. Проте ця область є дуже вузькою, а її величина залежить від багатьох факторів, таких як тип матриці, її фазовий стан, власна електропровідність, характер агрегації

наповнювача тощо. Також було вивчено вплив режимів змішування наповнювачів і матриці на електропровідність систем олігоетердіол-ВНТ і показано, що зі збільшенням часу ультразвукового диспергування значення порогів перколяції зростають, що пов'язане із руйнуванням ВНТ.

У *четвертому розділі* представлені результати присвячені розробці теоретичних підходів для опису електропровідності та особливостям переносу заряду в системах олігоетердіол-ВНТ. На основі фітування експериментальних даних для систем на основі олігоетердіолів у рамках моделей Бруггемана, МакЛачлана, контактуючих волокон та тунельної перколяції показано, що модель міжкластерної поляризації краще підходить для опису перколяційної поведінки систем олігоетердіол-ВНТ. Це свідчить про значний вплив поверхневих (міжфазних) шарів на процеси переносу заряду та загальну електропровідність систем на основі олігоетердіолів та ВНТ. Враховуючи аналіз існуючих теоретичних моделей та фактори, які впливають на загальну електропровідність полімерних систем, наповнених анізотричним нанопоповнювачем, була розроблена модель, яка дозволяє розділити внески полімерної матриці, поверхневих шарів та прямих контактів між ВНТ у загальну електропровідність системи олігоетердіол-ВНТ. Було показано, що використовуючи запропоновану модель можна з високою точністю описати електропровідність систем на основі олігоетердіолів, наповнених ВНТ.

П'ятий розділ присвячено дослідженню впливу зовнішніх факторів та умов виготовлення на електропровідність у системах на основі олігоетердіолів та ВНТ. Показано, що електропровідність зразків, сформованих під дією постійного електричного поля, після досягнення порога перколяції більша за електропровідність зразків, сформованих без поля, що свідчить про те, що під час формування перколяційної сітки з нанотрубок між ними утворюється більше прямих контактів, що зменшує дисипацію електричної енергії при переносі зарядів і забезпечує вищу електропровідність. Аналіз поведінки електропровідності та характеру

перколяційних залежностей нанопоповнених систем на основі олігоетердіолів при прикладанні зовнішнього тиску показав, що зовнішній тиск впливає на характер перенесення заряду у досліджуваних системах. При дії зовнішнього тиску має місце руйнування перколяційних кластерів за рахунок порушення прямих контактів між ВНТ. За відсутності безпосереднього електричного контакту між частинками наповнювача електропровідність може реалізовуватись за рахунок тунельних переходів носіїв заряду від однієї частинки до іншої. Введення модифікаторів, шаруватих нанопоповнювачів, у систему олігоетердіол-ВНТ веде до суттєвої зміни перколяційних характеристик. При введенні в систему органомодифікованого лапоніту, який повністю ексfolіює, спостерігається „розпушування” кластерів та значна зміна перколяційної поведінки електропровідності. Було встановлено, що одним із факторів, які значно впливають на структуроутворення кластерів із ВНТ є міжфазна взаємодія між полімерною матрицею та наповнювачем. Показано, що заміна гідроксильних кінцевих груп у олігоетері на ацетатні приводить до зростання порогів перколяції з $3 \cdot 10^{-4}$ об.ч. до 10^{-3} об.ч. ВНТ.

Розділ 6 присвячений вивченню особливостей структури та властивостей системи олігоетердіол-ВНТ в області перколяційного переходу. В рамках виконання досліджень показано, що структури системи олігоетердіол-ВНТ притаманна масштабна інваріантність, а процес структуроутворення нанопоповнювачів у полімері описується в рамках фрактального підходу. Дослідження механічних, теплових властивостей систем олігоетердіол-ВНТ виявили їх аномальну поведінку, яка пов'язана з утворенням «нескінченного» кластеру з нанотрубок.

У **розділі 7** розглянуто властивості полімерних нанокомпозитів на основі сітчастих поліетеруретанів та ВНТ, вивчено вплив різних факторів на їх перколяційну поведінку, виявлено потенціальні області застосування досліджуваних матеріалів. Застосовуючи скейлінговий підхід та скейлінгове рівняння для опису експериментальних даних електропровідності

досліджуваних систем було визначено значення порогу перколяції та критичного індексу t . Показано, що системи олігоетердіол-ВНТ та СПЕУ-ВНТ проявляють подібну перколяційну поведінку електропровідності. Для створення матеріалів на основі СПЕУ та ВНТ із покращеними функціональними характеристиками використовували два методи модифікації: введення нанорозмірних шаруватих силікатів та формування системи у постійному електричному полі. Ці методи значно впливають на структуру кластерів із ВНТ, що у свою чергу, приводить до зміни перколяційних характеристик системи.

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

- Виявлено, що тип матриці, її фазовий та агрегатний стан не змінюють значення критичного індексу електропровідності у „критичній області”, що свідчить про універсальність перколяційного переходу для систем олігоетердіол-ВНТ. Універсальність для електропровідності в області перколяційного переходу зберігається і для більш складніших систем на основі сітчастих поліетеруретанів (СПЕУ) та ВНТ.
- Запропоновано модель для опису електропровідності в системах типу олігоетердіол-ВНТ в широкому концентраційному діапазоні. В рамках даної моделі виділено три концентраційні області, які характеризуються різними механізмами переносу заряду. Розроблено підхід, що дозволяє розділити внески полімерної матриці (область до порогу перколяції), поверхневого шару („критична область” область порогу перколяції) та прямих контактів між ВНТ (область після порогу перколяції) у загальну електропровідність системи олігоетердіол-ВНТ.
- Встановлено, що введення структурних модифікаторів зменшує агрегацію вуглецевих нанотрубок і призводить до зміщення порогу перколяції у бік менших концентрацій.
- Для системи ПЕГ-400-ВНТ виявлено, що в області перколяційного переходу спостерігається ефект подвійної перколяції. Перший перехід

зв'язаний із формуванням „нескінченного” перколяційного кластера із розгалужених агрегатів, в якому контакти реалізуються через тонкі полімерні прошарки між вуглецевими нанотрубками, а приріст електропровідності відбувається завдяки внеску ефектів тунелювання. Другий перехід зв'язаний з утворенням переважно прямих контактів між більш щільними агрегатами. При введенні в систему літієвої солі ефект подвійної перколяції підсилюється.

- З використанням фрактального підходу зроблено оцінку значень фрактальної розмірності D_f , яка характеризує розподіл наповнювача в матриці, та персистентної довжини, яка характеризує ступінь звивистості вуглецевих нанотрбок. Одержані експериментальні значення D_f близькі до теоретичних значень для „перколяційного кластера” ($D_f = 2,5$) та для клубків розгалужених макромолекул у розчині ($D_f = 2,29$). Зроблено припущення, що ВНТ у олігоетерному середовищі поведуть себе по аналогії із жорстколанцюговою макромолекулою, що підтверджується оцінкою їх персистентної довжини. У рамках сейлінгового підходу отримано співвідношення між критичними індексами електропровідності t і s та фрактальною розмірністю D_f . Оцінки D_f підтверджують кореляцію між особливостями перколяційної поведінки та мікроструктурними ефектами.
- Встановлено, що в області перколяційного переходу спостерігається аномальна поведінка теплопровідності. В області до порогу перколяції, теплопровідність добре корелює зі зміною ступеня кристалічності матриці у системах олігоетердіол-ВНТ, тоді як для системи СПЕУ-ВНТ, яка є аморфною, зміна теплопровідності у цій області не спостерігається. В області після порогу перколяції теплопровідність системи зростає, що пов'язано із внеском більш теплопровідних ВНТ, однак це зростання, на відміну від електропровідності, є незначним через інтенсивне розсіяння фононів на межі полімер-ВНТ.

Дисертаційна робота **Лисенкова Е. А.** викладена доброю 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 Лисенкова Е. А. 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 **безумовну наукову цінність.**

Практичне значення одержаних результатів полягає перш за все в фундаментальному характері досліджень. Встановлені закономірності впливу нанонаповнювачів на структуру та фізичні властивості систем на основі олігоетердіолів створюють наукове підґрунтя для удосконалення технології створення поліфункціональних матеріалів із регульованими властивостями. Отримані в роботі результати можуть бути використані при розробці та направленому синтезі нових полімерних наноматеріалів зі зниженим порогом електричної перколяції які можуть застосовуватися як демпфувальні покриття, а також середовища для сенсорів температури, тиску та вологості.

За результатами проведених при виконанні дисертаційної роботи досліджень автором **опубліковано** 51 наукову працю, зокрема 43 статті (23 статті у виданнях, які входять до наукометричної бази Scopus), 7 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях та 1 патент на корисну модель.

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. У роботі для систем ПЕГ-ВНТ та ПЕГ-LiClO₄-ВНТ було зафіксовано двоступеневу перколяційну поведінку. Цей факт подається автором у розрізі запропонованої моделі електропровідності, проте не приводиться детальне пояснення цього явища. Однак явища подвійної перколяції у літературі описані досить мало, тому бажано було б більш детально зосередитись на поясненні цього ефекту.

2. Дисертант, для аналізу концентраційної залежності електропровідності, пропонує розділити концентраційний діапазон на три області: до порогу перколяції, безпосередньо область порогу перколяції та область після порогу перколяції. При цьому зазначається, що у кожному діапазоні концентрацій наповнювача спостерігається свій механізм електропровідності. Доцільно було б більш детально обговорити ці механізми.

3. У підрозділі 6.1. для пояснення структурування ВНТ припускається аналогія між нанотрубкою у матриці та макромолекулою у розчиннику. З тексту роботи незрозуміло, як саме оцінювали персистентну довжину ВНТ, які використовувалися для дослідження.

4. У п'ятому розділі вивчаються вплив різних факторів на особливості перколяційної поведінки електропровідності. На мою думку, для більш повної картини, цікаво було б дослідити вплив геометричних характеристик ВНТ, наприклад, товщини, довжини або звивистості.

Вказані зауваження суттєво не впливають на основні висновки роботи, їх наукове та практичне значення.

Таким чином, за актуальністю, новизною, науковим рівнем, об'ємом виконаних експериментальних досліджень і одержаних результатів дисертаційна **"Перколяційні явища у системах на основі аліфатичних олігоетердіолів та вуглецевих нанотрубок"**, повністю відповідає усім вимогам «Порядку присудження наукових ступенів» (п. 9, 10, 12, 13), затвердженого постановою Кабінетом Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р., із змінами, внесеними згідно із постановою № 656 Кабінету

Міністрів України від 19.08.2015 р., а її автор – Лисенков Едуард Анатолійович заслуговує присудження йому наукового ступеня наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19 – фізика полімерів.

Офіційний опонент:

Завідувач лабораторії

"Фізичне матеріалознавство твердого тіла"

Київського національного університету

імені Тараса Шевченка,

доктор фізико-математичних наук

професор

Л.Ю. Мацуй

Підпис Мацуй Л.Ю. засвідчую:

Проректор з наукової роботи

Київського національного університету

імені Тараса Шевченка

В.С. Мартинюк

20.11

