

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

Полімерні нанокompозити, наповнені вуглецевими нанотрубками є предметом інтенсивних досліджень протягом останніх років. Саме широке застосування систем такого типу для отримання полімерних матеріалів із унікальними функціональними характеристиками викликає великий інтерес до їх дослідження. При отриманні та дослідженні таких систем розв'язані далеко не всі питання, що при цьому виникають. Однією із таких проблем є поведінка властивостей полімерних нанокompозитів в околі перколяційного переходу, внаслідок значних їх флуктуацій із великим радіусом кореляції. Для розв'язання цієї проблеми необхідно створювати ряди модельних систем з малим кроком вмісту наповнювача. З метою реалізації цілеспрямованого регулювання нанонаповнених полімерних систем доцільно також вивчити вплив різноманітних факторів, як зовнішніх (тиск, температура, вплив різноманітних полів), так і внутрішніх (полімерна матриця; форма, розміри частинок наповнювача та їх розподіл) на перколяційний характер і властивості нанокompозитів

Саме така комплексна спрямованість даної дисертаційної роботи на дослідження структури, властивостей, перколяційної поведінки нанокompозиційних систем на основі аліфатичних олігоетердіолів та вуглецевих нанотрубок забезпечує її актуальність. Суттєво, що робота виконана в межах держбюджетних науково-дослідницьких робіт.

Нижче вказані результати забезпечують обґрунтованість та достовірність наукових положень та загальних висновків роботи, а саме:

- використання фундаментальних положень теорії критичної перколяції та теорії критичних явищ з метою аналізу експериментальних досліджень електропровідності;
- врахування внесків різних провідних фаз, які базуються на оцінці відповідних фізичних ефектів з метою розробки власних моделей електропровідності;
- задовільне співпадання експериментальних та розрахункових досліджень в дисертації із результатами, отриманими іншими авторами;
- відповідність висновків та результатів експериментів фізичній суті явищ та процесів, які досліджувались.

Важливо, що на погляд опонента, результати роботи пройшли достатню апробацію на міжнародних та вітчизняних наукових та науково-практичних конференціях. За результатами роботи отримано один патент України.

Розділи дисертації логічно розміщені та пов'язані між собою, відповідають сформульованій меті дослідження.

Важливо, що на погляд опонента достатньо прозоро можна сформулювати ті результати, які визначають наукову новизну роботи, зокрема:

- встановлено, що критичні індекси набувають значень, які відповідають теоретичним лише у флуктаційній області поблизу порогу перколяції, що є причиною розбіжності експериментально визначених та теоретично розрахованих величин;

- виявлено, що значення критичного індексу  $t = 1,6$  відповідає системам матриць із відносно високою електропровідністю, наповнених ВНТ;

- встановлено, що модифікування систем на основі олігоетердіолів знижує поріг перколяції;

- розроблено теоретичну модель, яка описує електропровідність у широкому інтервалі концентрації вуглецевих нанотрубок (ВНТ);

- виявлено та дано пояснення двостадійного характеру перколяційної поведінки досліджуваних полімерних нанокомпозитів;

- встановлено, що закономірності перколяційних явищ систем на основі олігоетерів та сітчастих поліетеруретанів є аналогічними.

Практичним значенням роботи можна вважати:

- можливість використання отриманих результатів при дослідженні перколяційної поведінки полімерних нанокомпозитів;

- можливість використання запропонованих теоретичних моделей електропровідності для прогнозування властивостей полімерних нанокомпозитів;

- можливість використання отриманих полімерних нанокомпозитів на основі сітчастих поліетеруретанів наповнених вуглецевих нанотрубок (ВНТ) в якості поліфункціональних покриттів, електропровідних адгезивів, еластичних теплопровідних матеріалів, сенсорів тиску, температури, вологості.

Літературний аналіз роботи демонструє її послідовність та доступність, чіткість мови та завершеність фраз, інформативність рисунків та просте читання співвідношень. Можна констатувати відповідність тексту роботи її змісту, структурі, меті та основним положенням.

Опубліковані праці (43 статті у спеціалізованих фахових виданнях, з них 23 у журналах, які входять до наукометричних баз даних, один патент України) повністю розкривають зміст та основні положення дисертаційної роботи, що складається із вступу, семи розділів, загальних висновків та списку використаних джерел.

Інформацію про актуальність, мету, завдання, загальну характеристику, наукову та практичну значущість, апробацію та публікації подано у вступі.

Узагальненню і систематизації існуючих підходів до перколяційних явищ у нанонаповнених полімерних системах, теоретичним підходом до їх розгляду, перколяційним переходам у межах теорії критичних явищ присвячений перший розділ.

Другий розділ стосується характеристики використаних об'єктів, умов формування зразків, методів досліджень та оцінці точності вимірювань.

Залежності електропровідності від вмісту вуглецевих нанотрубок (ВНТ) у системах на основі аліфатичних олігоетердіолів, морфології, фазового стану, температури, умов приготування подані та проаналізовані на основі скейлінгового підходу у третьому розділі. Тут же встановлено причини розбіжності між теоретично розрахованими та експериментально отриманими значеннями критичних індексів електропровідності. Автор виділяє, що, незважаючи на розбіжність літературних даних та отриманих результатів існує критична область, в якій виконується скейлінгове рівняння. Варто відмітити, що автор аналізує не лише власні результати досліджень, а також дані, відомі із літератури для інших систем полімер-ВНТ. При цьому робиться висновок, що для таких систем теж застосовний скейлінговий підхід, а значення критичного індексу, визначене у критичній області є універсальним.

На основі результатів аналізу концентраційних залежностей електропровідності систем олігоетердіол – ВНТ теоретичні підходи для опису електропровідності та особливості переносу заряду в цих системах розглянуті у четвертому розділі. Уваги заслуговують дослідження частотних залежностей електропровідності та діелектричної провідності, оскільки вони дали можливість автору встановити механізми переносу зарядів у вказаних системах. Встановлено наявність механізму тунелювання в досліджуваних системах. Із використанням теоретичних розрахунків, автор визначив товщину полімерного шару між нанотрубками, через який тунелюють заряди. Розроблені в цьому розділі моделі для опису електропровідності дозволяють розділити внесок у загальну електропровідність полімерної матриці, поверхневого шару, тунелювання та прямих контактів ВНТ. Автор вважає, що для опису властивостей в широкому інтервалі концентрацій його необхідно розділити на три етапи, опис кожного з яких бажано проводити з використанням відповідних окремих теоретичних моделей.

П'ятий розділ, в основному, присвячений впливу зовнішніх факторів (електричного поля, тиску при формуванні зразків) на електропровідність систем олігоетердіол – ВНТ разом із таким внутрішнім фактором, як внесення полярного модифікатора (лапоніт). При цьому встановлено, що всі вони в разі зменшують значення порогу перколяції за встановленими автором механізмами. Варто відзначити, що автор описав основні типи рухів, які здійснюють вуглецеві нанотрубки у зовнішньому електричному полі та розрахував характерний час кожного із таких рухів. При вивченні тиску на перколяційні характеристики систем олігоетердіол-ВНТ було описано механізми зниження порогу перколяції та запропоновано емпіричне

рівняння, що визначає зв'язок між значенням порогу перколяції та зовнішнім тиском. Особливої уваги заслуговують дослідження впливу структурних модифікаторів на перколяційні характеристики, оскільки це є одним із передових напрямків подолання агрегації наповнювача та поліпшення властивостей полімерних нанокомпозитів.

У шостому розділі окремо розглядаються особливості структури і, відповідно, властивостей в області перколяційного переходу. При цьому до основних факторів впливу автор виділяє структурування вуглецевих нанотрубок (ВНТ) (схему якого автору вдається описати в межах фрактального підходу), утворення структурної сітки ВНТ у матриці кристалічного поліетиленгліколю, утворення нескінченного кластера із нанотрубок. Дослідження структури доповнюється аналізом кінетики неізотермічної кристалізації наповнених систем, що дає додаткову інформацію про механізми утворення перколяційного кластера у кристалічних системах. Особливий інтерес викликають результати досліджень зміни властивостей системи від вмісту нанотрубок. Показано, що в критичній області, яка добре корелює із областю перколяції електропровідності, спостерігається стрімка зміна теплопровідності, діелектричної проникності та механічних характеристик.

У сьомому розділі автором здійснюється заміна класичної матриці олігоетердіолу на сітчасті поліетеруретани, що призводить до різкої зміни електропровідності, міцності, швидкості поширення та коефіцієнта поглинання ультразвуку при досягненні критичної концентрації 0,003 об.ч. Особливої уваги заслуговує експериментально доведений висновок про те, що механізми дії основних факторів на значення порогу перколяції та перколяційні характеристики для різних матриць є аналогічними. Автор детально аналізує перспективні області застосування отриманих матеріалів на основі сітчастих поліетеруретанів та приходять до висновку, що отримані матеріали можна використовувати як захисні покриття, сенсори температури, тиску, вологості.

Не применшуючи високий рівень дослідження є окремі зауваження до роботи :

- скейлінговий підхід до модельного теоретичного опису механізмів перколяційного переходу є, в основному, математичною модуляцією (шляхом підбору математичних співвідношень) реальних фізичних процесів. При цьому достатньо тіньовими залишаються механізми цих процесів;

- не дивно, що саме математичний підбір цих співвідношень призводить до появи декількох рівнянь для опису зони перколяційного переходу. У зв'язку з цим не зовсім прозорим є висновок автора про стадійність цього переходу. Якби автору вдалося знайти одне узагальнене рівняння, то як би змінився цей висновок?;

- автор стверджує, що внесок тунелізації є незначним, але тут же вказує на відповідність деяких стадій перколяційного переходу рівнянню

Авраамі. Можливо, що на певних стадіях (особливо початкових, коли прямі контакти між частинками наповнювача ще широко не розвинуті) саме тунельний ефект може відігравати основну роль, тим більше, що рівняння Авраамі має експоненціальний характер із чітко визначеним фізичним змістом аргументів (енергії активації та кінетичної енергії хаотичного теплового руху) на відміну від скейлінгового підходу;

- розташування подання матеріалу за властивостями і початок цього подання із електропровідності дещо ускладнює сприйняття цього матеріалу, оскільки електропровідність є наслідком структурних перетворень, про які іде мова пізніше (наприклад, калориметричні, оптико-мікроскопічні та ін.). Виходить, що висновки випереджають аргументи. Так, аналізуючи процес розвитку перколяційного переходу, автор використовує, як фактори, виштовхування наповнювача за межі кристалів при кристалізації та зміну ступеня кристалічності. Водночас, експериментальні результати оптикомікроскопічного, калориметричного, ІЧ методів дослідження в цій частині тексту відсутні;

- у роботі відсутні експериментальні результати оцінки пористості системи, хоча (особливо для концентрацій, які перевищують поріг перколяції) повітря, в цих випадках, є наповнювачем із нульовою електропровідністю, що може потужно впливати на залежності  $\sigma = f(\varphi)$  на будь-яких стадіях перколяційного процесу;

- не зовсім зрозумілим є використання напівлогарифмічної шкали (із розряду осі не зовсім зрозуміло, який саме логарифм використано). Виникає необхідність обґрунтування використання напівлогарифмічної шкали, а не подання графіків  $\ln \sigma = f(\varphi)$ , що теж приводить до спрямування залежностей;

- не пояснено, чому при УЗ дослідженнях потрібно було замінювати використання УС-12-ИМ на інший ультразвуковий комплекс, хоча УС-12-ИМ дозволяє вимірювати і швидкість, і коефіцієнт поглинання ультразвуку;

- мають місце окремі стилістичні неточності, зокрема на с. 2, 108, 133, 292...

Вказані вище зауваження можуть бути враховані автором у подальшій науковій діяльності і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертації. Зміст автореферату відповідає основним положенням дисертації. Дисертаційна робота Лисенкова Едуарда Анатолійовича «Перколяційні явища у системах на основі аліфатичних олігоетердіолів та вуглецевих нанотрубок» є завершеною науковою роботою, в якій дослідження формування перколяційних кластерів та відповідної зміни комплексу властивостей нанопоповнених аліфатичних олігоетерних систем поблизу порогу перколяції вирішується як важлива наукова проблема.

Вважаю, що дисертаційна робота за актуальністю, науковою новизною, обґрунтованістю та достовірністю наукових положень і їх практичною цінністю, відповідає вимогам п.п. 10, 12, 13 „Порядку

постановою Кабінету Міністрів України від 19 серпня 2015 року), а її автор – Лисенков Едуард Анатолійович, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19 – фізика полімерів.

Офіційний опонент,  
доктор фізико-математичних наук,  
академік НАПН України,  
завідувач кафедри загальної та прикладної фізики  
Національного педагогічного університету  
імені М.П. Драгоманова,  
заслужений діяч науки і техніки України,  
професор

