

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования

**«ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»
(«ИГХТУ»)**

пр. Шереметевский, д. 7, Иваново, 153000
тел. (4932) 32-92-41, факс (4932) 41-79-95
E-mail: rector@isuct.ru, http://www.isuct.ru

ИНН/КПП 3728012818 / 370201001

№ _____

на № _____ от 24.11.2023

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по науке и инновациям,
доктор химических наук, доцент
_____ А.А. Гуцин

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **ВОЛЬНОЙ ДИАНЫ ВЛАДИМИРОВНЫ**
«Математическое и структурное моделирование электропроводящих свойств
полимерных композитных нитей с углеродными наночастицами»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 2.6.11. – Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов

Актуальность темы диссертационной работы

Актуальным и перспективным направлением для развития современной полимерной науки является создание функциональных материалов с набором новых практически значимых свойств. Особый интерес представляют полимерные материалы, эксплуатационные свойства которых, в том числе и электрические, можно спрогнозировать заранее. Диссертационная работа Вольной Д.В. посвящена математическому моделированию перколяционного процесса, протекающего в композиционных нитях полимер - углеродный нанонаполнитель. Как правило, полимерные материалы являются диэлектриками, снизить удельное объемное электрическое сопротивление матрицы можно введением в нее углеродной добавки. Значение удельного объемного электрического сопротивления получаемого композиционного материала зависит от различных факторов: структуры матрицы, формы частиц углеродного нанонаполнителя, технологии изготовления нити и степени ее ориентационной вытяжки. Для прогнозирования областей применения, в которых может использоваться полученный материал,

необходимо знать заранее, какими электропроводящими свойствами он будет обладать. Данную задачу может решить математическое моделирование процессов, протекающих в композиционном материале при добавлении в полимерную матрицу углеродного нанонаполнителя.

Научная новизна

Впервые проведено математическое моделирование всего перколяционного процесса при помощи S-образной функции Больцмана, а не только порога протекания. Доказано математически, что, начиная с некоторого значения концентрации наполнителя, удельное объемное электрическое сопротивление прекращает свое падение и остается неизменным при дальнейшем добавлении наполнителя. Вычислены параметры модели (функции Больцмана), а также концентрация наполнителя, при которой удельное объемное электрическое сопротивление прекращает свое падение.

Несомненным достоинством работы является создание автором математической модели зависимости удельного объемного электрического сопротивления (УОЭС) полимерных плёночных материалов от типа и концентрации наполнителя и обоснование адекватности её при помощи аппарата теории графов и случайных графов. С ее помощью построена и исследована с помощью методов математического анализа модель проводящего кластера, формирующегося при добавлении в полимерную матрицу анизотропного наполнителя (углеродных нановолокон).

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость выполненного диссертационного исследования заключается в математическом доказательстве постоянства удельного объемного электрического сопротивления после добавления определенного количества наполнителя. А также в доказательстве наличия двух перколяционных процессов в мононитях, независимо от структуры выбранной матрицы.

С практической точки зрения построенная модель дает возможность прогнозировать электропроводящие свойства нового композиционного материала, а также минимальную концентрацию наполнителя, при которой материал приобретает эти свойства.

Рекомендации к практическому применению

Полученная автором математическая модель может быть использована для прогнозирования электропроводящих свойств композиционных материалов на основе различных матриц и наполнителей.

Личный вклад автора

Основной объем исследований по теме диссертации (обзор литературных данных, постановка задач работы, проведение экспериментов, математическое моделирование и проверка адекватности полученных при моделировании данных) осуществлялся лично Вольновой Д.В. при поддержке научного руководителя. Автор самостоятельно проводил обработку, интерпретацию и обобщение полученных данных, формулировку выводов; совместно с руководителем проводил подготовку к публикации полученных результатов.

Степень достоверности и апробация результатов

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы подтверждается большим объемом проанализированной и обобщенной отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации, корректным использованием математического аппарата, а также пакетов математических программ. Экспериментальные данные согласуются с имеющимися литературными данными, а математические расчеты полностью подтверждаются экспериментами. Достоверность и значимость результатов работы подтверждается также четырьмя публикациями в рецензируемых журналах (Scopus и Web of Science) и четырьмя статьями в журналах из перечня ВАК. Полученные научные результаты прошли апробацию на пяти конференциях различного уровня.

Основное содержание и общая характеристика диссертационной работы

Диссертация Вольновой Д.В. состоит из введения, 5 глав, в которых логично представлены обзор литературы, экспериментальная часть и разработка математической модели электропроводящих свойств полимерных композитных нитей с углеродными наночастицами, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунка, 17 таблиц. Список цитируемой литературы включает 151 наименование.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, приведены цель и задачи диссертационного исследования, методология и методы исследования, а также научная новизна, теоретическая и практическая значимость, степень достоверности и личный вклад соискателя.

В **первой главе** содержатся общие сведения о полимерных матрицах, углеродных нанонаполнителях, методах изготовления композитных материалов, методах измерения удельного объемного электрического сопротивления, а также о методах моделирования перколяционного процесса, известных на сегодняшний день. Автором достаточно ёмко заявлено представление о термопластичных полимерах, хотя дальнейшему рассмотрению весьма кратко подлежат полипропилен (ПП) и полилактид (ПЛА). В разделе 1.2.2 о физических свойствах полимерных композиционных материалов наибольший акцент, как и следует ожидать из цели

работы, посвящён трудам по изучению электрического сопротивления материалов, которое кардинально меняется от антистатических до электропроводящих свойств.

Вторая глава посвящена описанию характеристик полимерных матриц и углеродных нанонаполнителей, используемых для изготовления нитей, исследуемых в данной диссертационной работе. Обзор имеющихся литературных источников позволил автору остановиться на техническом углероде, углеродных нановолокнах и углеродных нанотрубках. Получение композитных плёночных материалов и моноплетей автор диссертации осуществляла на установке, описанной в разделе 2.3, где обсуждаются также значения концентрации наполнителя. В этой же главе (раздел 2.4) приведено описание установки для измерения УОЭС композиционного материала двухконтактным и четырёхконтактным методами.

В третьей главе проведено моделирование концентрационных зависимостей удельного объемного электрического сопротивления пленочных нитей на основе полипропилена, наполненного частицами технического углерода, углеродными нановолокнами и углеродными нанотрубками, от вида углеродного нанонаполнителя и степени ориентационной вытяжки. Показано, что для моделирования перколяционного процесса, в независимости от наполнителя, может быть использована функция Больцмана, вычислены параметры модели, проанализированы свойства, получаемые композитным материалом при использовании того или иного наполнителя. Полученные автором результаты позволяют оценить влияние ориентационной вытяжки на электрическое сопротивление, а также определить порог протекания в зависимости от концентрации наполнителя. Оценка адекватности модели (раздел 3.3) вполне удовлетворительна. Применение построенной математической модели позволяет вычислить важные физические величины, характеризующие перколяционный процесс: концентрацию наполнителя, при котором начинается процесс и величину концентрации, при котором этот процесс заканчивается.

Четвертая глава посвящена обоснованию адекватности построенной математической модели. При помощи теории графов построена модель проводящего кластера, формирующегося в композитном материале при добавлении анизотропного наполнителя. С помощью аппарата математического анализа исследована построенная модель и обоснована адекватность использования функции Больцмана. С помощью методов теории вероятностей установлена формула вероятности образования хотя бы одной проводящей цепи. Методами математического анализа проведено детальное исследование свойств предложенной функции, которая описывает проводимость композиционного материала. Здесь же

автором показано как длина частицы анизотропного наполнителя влияет на формирование проводящего кластера.

В пятой главе построена математическая модель концентрационной зависимости удельного объемного электрического сопротивления мононити полимер-углеродные нановолокна от выбора матрицы (аморфная или кристаллическая) и степени ориентационной вытяжки, обоснована возможность использования суперпозиции функции Больцмана. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в процессе формования мононити создаются проводящие цепочки. При этом для образования проводящего кластера необходима малая концентрация УНВ, это первое падение электрического сопротивления. При определённом значении концентрации наполнителя начинают формироваться новые цепочки, что сопровождается вторым падением электрического сопротивления.

Достоверность полученных результатов и выводов

Достоверность полученных результатов и выводов подтверждается совпадением литературных и экспериментальных данных с расчетами, полученными с помощью современного математического аппарата и использованием пакетов стандартных программ Mathcad Edition, MATLAB, согласованностью, а также публикациями основных результатов в рецензируемых журналах, индексируемых в *Scopus* и *WoS*.

Положения исследования, выносимые на защиту, и выводы диссертации обоснованы, логически следуют из полученных результатов и не противоречат современным научным представлениям о структуре и свойствах полимеров и композитов на их основе.

Полученные в работе результаты могут быть рекомендованы к использованию в следующих учебных и научных учреждениях: ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (г. Москва), ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (г. Москва), МИРЭА - Российский технологический университет (г. Москва), ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет (г. Иваново), Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва), «Институт высокомолекулярных соединений» РАН (г. Санкт-Петербург), ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (г. Казань), а также на других предприятиях, выпускающих композиционные материалы.

Диссертация написана логично, научным языком, позволяющим донести основные мысли автора. Автореферат и опубликованные работы полностью

отражают содержание диссертации. В то же время, при анализе содержания диссертации возникает ряд концептуальных вопросов, а также ряд технических замечаний.

- 1) Чем обусловлен выбор в качестве полимерных матриц полипропилена и полилактида?
- 2) Насколько универсальной является разработанная автором модель, как она будет работать в перенесении на другие полимерные матрицы?
- 3) Известно, что функция Больцмана проблемно адекватна для композиционного материала полипропилен - технический углерод, что приводит к возникновению проблем, затрудняющих в ряде случаев использование этой модели. Требуется пояснение особенностей использования разработанной модели в подобных случаях.
- 4) В настоящее время существует целый ряд работ, в которых исследуется перколяционный процесс методом имитационного моделирования. Как согласуются полученные результаты работы с опубликованными?
- 5) В работе имеется ряд опечаток и некорректных высказываний, нарушен порядок цитируемой литературы. Так, например, на странице 36 ошибочно отмечено, что «Мономер ПП – пропилен, синтезируемый в присутствии комплексного металлоорганического катализатора...», тогда как в этих условиях протекает синтез не мономера, а полимера. Для удобства чтения работы следует использовать размерности величин в одной выбранной системе. Так в работе значения температуры приведены как в °С, так и в К.

Высказанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы и ее научно-практическую значимость.

Заключение

Диссертационная работа Вольновой Д.В. «Математическое и структурное моделирование электропроводящих свойств полимерных композитных нитей с углеродными наночастицами» является законченной научно-квалификационной работой, содержащей решение научной задачи – моделирование перколяционного процесса, протекающего в композиционном материале полимер-углеродные нанонаполнители, имеющей существенное значение для специальности 2.6.11. – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов. По своей актуальности, научной новизне, практической значимости полученных результатов, личному вкладу автора представленная диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.11. – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов и п. 9. Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от

24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор **Вольнова Диана Владимировна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Диссертация обсуждена, и отзыв на диссертацию утвержден на расширенном заседании кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений (протокол 4 от 24.11.2023 г.). Присутствовало 4 доктора наук, 13 кандидатов наук, работающих в области химии и физики высокомолекулярных соединений и технологии и переработки полимеров и композитов.

Отзыв составлен
К.х.н. (02.00.03 – Органическая химия),
доцент, заведующий кафедрой Химии и
технологии высокомолекулярных
соединений Ивановского химико-
технологического университета

24.11.2023
Агеева Татьяна Арсеньевна

Сведения об организации:
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Ивановский
государственный химико-
технологический университет»
Адрес организации:
153000, Центральный федеральный
округ, Ивановская область, г. Иваново,
пр. Шереметевский, 7
Телефон организации: +7 (4932) 32-92-41
E-mail организации: rector@isuct.ru

Подпись заверяю:
Ученый секретарь диссертационного
совета 24.2.302.04 к.х.н., ст.н.с.

Малясова А.С.