

УТВЕРЖДАЮ

И. о. проректора по научной работе
Национального исследовательского
Томского государственного университета,
доктор физико-математических наук


И. В. Тивонин
« 27 » ноября 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Амитова Ернара Танирбергеноулы на тему «Разработка и исследование многофункциональных микро- и наноразмерных композиционных полимерных материалов с заданными свойствами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия.

АКТУАЛЬНОСТЬ ИЗБРАННОЙ ТЕМЫ

Актуальность избранной темы диссертации не вызывает сомнений, поскольку она посвящена разработке и исследованию новых композиционных полимерных материалов, наполненных различными микро- и наноразмерными наполнителями для получения композиций с заданными электрофизическими, теплофизическими и реологическими свойствами для применения в различных областях науки и промышленности.

Представленная диссертация направлена на решение нескольких технических проблем. Во-первых, повышение проводимости, коэффициентов теплопроводности и температуропроводности полимерных материалов за счет модификации свойств базовых полимеров путем введения микро-, субмикро- или наноразмерных наполнителей с высокой электро- или теплопроводностью. В качестве таких наполнителей в работе был использован технический углерод (ТУ), так как композиции, наполненные ТУ, применяемые в качестве материалов для снятия зарядов статического электричества, экранирующего слоя кабеля и полупроводящих изделий технического назначения, являются самыми распространенными электропроводящими полимерными материалами благодаря

их стоимостным преимуществам по сравнению с другими композиционными полимерными материалами (КПМ). Применение ТУ в теплопроводящих КПМ (ТПМ) позволяет отказаться от использования металлов при изготовлении теплоотводящих элементов конструкций, что приведет к значительному снижению себестоимости ТПМ и существенному уменьшению их веса. Еще одной проблемой, на решение которой направлена диссертационная работа, является разработка новых КПМ на основе биоразлагаемых полимерных материалов, широко применяемых в аддитивных технологиях, в частности, в технологии 3Д-печати. Разработка новых КПМ на основе биоразлагаемых полимерных материалов, получаемых из возобновляемых источников, позволит решить проблему загрязнения окружающей среды отходами синтетических полимеров.

Все вышеизложенное в совокупности определяет актуальность диссертационной работы.

СТЕПЕНЬ ОБОСНОВАННОСТИ НАУЧНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ, ВЫВОДОВ И РЕКОМЕНДАЦИЙ, СФОРМУЛИРОВАННЫХ В ДИССЕРТАЦИИ, ИХ ДОСТОВЕРНОСТЬ И НОВИЗНА

Все научные положения диссертационного исследования, приведенные соискателем в работе, достаточно аргументированы, обоснованы и имеют научную новизну. Полученные результаты полностью соответствуют поставленным задачам, которые решены в полном объеме с использованием современных методов исследования: оптической и электронной микроскопии, диэлектрической спектроскопии, ИК-спектроскопии, тепловизионной термометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Достоверность полученных автором результатов подтверждается применением аттестованного современного экспериментального оборудования и использованием традиционных методов математической статистики. Все вышесказанное позволило автору вынести на защиту следующую научную новизну основных положений:

1. Предложен комплексный подход при разработке электропроводящих композиций, заключающийся в добавлении небольшого количества (0,1-0,5 вес. %) углеродных нанотрубок в композицию полимерная матрица/технический углерод. Предложенный подход позволяет уменьшить содержание основного наполнителя

на 5-15 вес. %, что приводит к улучшению технологичности новых композиций при их переработке литьем под давлением или экструзией. Предложенный комплексный подход может быть одним из реальных путей применения углеродных нанотрубок (УНТ) в крупномасштабном производстве новых электропроводящих композиций для электротехнической промышленности.

2. Экспериментально показано, что добавление 0,1-3,0 вес. % углеродных нанотрубок или технического углерода в двойные композиции полимер/графит позволяет на 20-40% увеличить теплопроводность полимерных композиций как на основе полиэтилена, так и на основе полилактида (ПЛА).

3. Установлено, что наполнение ПЛА порошками вольфрама или свинца в количестве до 5 вес. % приводит к снижению энергии, необходимой для приготовления смесей, в 4,7 и 10 раз соответственно по сравнению с исходным ПЛА. Порошки тяжелых металлов W и Pb в этом случае действуют на ПЛА-матрицу как инициаторы деструкции, приводя к резкому уменьшению энергии смешения, вязкости расплава и повышению ПТР композиций.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ

В диссертационной работе разработаны новые рецептуры электропроводящих и теплопроводящих полимерных композиций на основе линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и ПЛА с заданными значениями проводимости, коэффициентов теплопроводности и показателей текучести расплава, пригодные для переработки методами экструзии и литья под давлением. Эффективность их применения подтверждается протоколами сравнительных испытаний. Экспериментально обоснована целесообразность добавления УНТ в количестве 0,1-1,0 вес. % в двойные композиции ЛПЭНП/ТУ для получения заданного уровня проводимости электропроводящих композиций. Разработаны и изготовлены опытные партии композиций на основе полилактида с наполнителями из порошков бронзы, меди и древесной муки для трехмерной печати, что подтверждено актом об использовании результатов диссертационной работы.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ РАЗДЕЛОВ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, включающего 154 наименования. Работа изложена на 140 страницах, включая 77 рисунков и 9 таблиц. Содержание каждой главы соответствует ее названию.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и оценка достоверности результатов исследования, представлены: выносимые на защиту положения, личный вклад автора работы, апробация работы и публикации.

В первой главе представлен литературный обзор научно-технических публикаций, посвященных микро- и наноразмерным композиционным полимерным материалам. Описаны методы, используемые в настоящее время для получения этих материалов. Особое внимание уделено их строению, структуре, электрическим, теплофизическим, реологическим и физико-механическим свойствам. Проанализированы результаты применения углеродных нанотрубок для улучшения свойств композиционных материалов и создания композиций электротехнического назначения. Проанализированы результаты работ по созданию материалов с заданными свойствами на основе биоразлагаемых полимеров, широко применяемых в технологии 3Д-печати.

Во второй главе описаны экспериментальные методы исследования, приведены основные характеристики используемых материалов, методика подготовки образцов для испытаний, оценены экспериментальные и статистические погрешности результатов измерений.

В третьей главе представлены и проанализированы результаты исследований электрических, теплофизических, реологических и физико-механических свойств новых композиционных материалов на основе линейного полиэтилена низкой плотности наполненного порошками технического углерода, графита и одностенными углеродными нанотрубками. При этом были продемонстрированы технологии изготовления КПМ на основе ЛПЭНП с заданными электрофизическими, теплофизическими и реологическими свойствами, перерабатываемых методами экструзии и литья под давлением. Разработаны, изготовлены и испытаны прототипы охлаждающего элемента светодиодных ламп,

изготовленных из КПМ с высокой теплопроводностью. Экспериментально доказано, что добавление 0,3 вес.% углеродных нанотрубок в электропроводящие полимерные композиции (ЭПК) на основе ЛПЭНП с 15 вес.% технического углерода, позволяет получить ЭПК с удельным объемным сопротивлением 65 Ом·м, что соизмеримо для ЛПЭНП/ТУ при содержании 20 вес.% ТУ. Кроме того, значения показателя текучести расплава для композиции ЛПЭНП/ТУ/УНТ при содержании 15 вес. % ТУ изменяются от 4,5 до 2,0 г/10мин при изменении содержания УНТ от 0,01 до 0,5 вес.%. Предложенный подход позволяет существенно повысить физико-механические и реологические свойства, и технологичность разработанных композиций. Теплопроводность двойных полимерных композиций ЛПЭНП/графит составила 6,4 Вт/(м·К). Сравнительные испытания показали более равномерное распределение температурного поля и минимальную разность температур охлаждающего элемента светодиодных ламп по сравнению с существующим аналогом на основе полиамида. Установлено, что коэффициент теплопроводности может быть увеличена на 20-40 % за счет добавления в них 1-3 вес. % углеродных нанотрубок или технического углерода.

В четвертой главе представлены результаты разработки и исследования биоразлагаемых полимерных композиций для трехмерной печати. В качестве полимерной матрицы использовался коммерческий биоразлагаемый полилактид (ПЛА, Ingeo 4043D, Nature Works LLC). В качестве электро- и теплопроводящих наполнителей использовались одностенные углеродные нанотрубки. Разработаны технологические режимы получения и изготовлены лабораторные партии композиций для трехмерной печати на основе полилактида с металлическими порошками меди, бронзы, карбонильной железа и древесной муки, что подтверждено актом об использовании результатов, представленном в приложении диссертации. Впервые установлено, что добавление порошков металлов, таких как вольфрам или свинец приводит к резкому уменьшению вязкости, повышению показателя текучести и снижению температуры плавления композиций на основе полилактида.

В заключении сформулированы основные выводы в соответствии с поставленной целью и задачами диссертационной работы.

Несмотря на общее положительное впечатление о работе, к ней имеется ряд замечаний и вопросов:

1. В диссертационной работе отсутствует подтверждение новизны технических решений патентами РФ (например, разработанных автором составов композиционных материалов и технологических режимов их получения). Представленный в Приложении Акт об использовании результатов диссертационной работы относится только к полимерным материалам на основе полилактида с наполнителями из порошков бронзы, меди и древесной муки.
2. В диссертации нет объяснения, почему в качестве полимерной основы (матрицы) для создания multifunctional композиционных полимерных материалов с заданными свойствами были выбраны линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) марок LLDPE Hanwha 3305 и 7635 производства фирмы Hanwha (Корея) и статистический сополимер пропилена с этиленом (ССПП) марки 23015-30В производства ООО «Томскнефтехим». В чем преимущества природы этих полимеров и конкретно выбранных марок перед теми, которые рассматривались в литературном обзоре? Этот же вопрос относится и к маркам углеродных наполнителей. Вероятно, ответ на эти вопросы должен бы быть представлен в выводах к первой главе диссертации, которые отсутствуют. Отсутствуют выводы и другим главам диссертации.
3. Требуется обоснование необходимости использования в работе метода диэлектрической спектроскопии. В диссертации его используют практически только для подтверждения того, что разработанные композиционные материалы являются электропроводящими (см., например, стр. 94), а это следует и из измерений удельного объемного сопротивления. При рассмотрении механизма электропроводности композиционных материалов результаты частотной диэлектрической спектроскопии во внимание не принимаются, в заключении к работе, защищаемых положениях, научной значимости их нет. Частотная диэлектрическая спектроскопия может быть хорошим инструментом для оценки новых областей применения

разработанных в диссертации композиционных материалов, однако в работе такой оценки нет.

4. Почему при определении оптимальных диапазонов содержания наполнителей в полимерной матрице и состава композиций, исходя из заданного значения удельного объемного сопротивления, не были определены пороги перколяции и представлены наглядно хотя бы в виде таблиц?
5. Способ использования проводящих частиц наполнителя с существенно отличающимися размерами в полимерах для понижения перколяционного порога известен (см., например, публикацию Malliaris, A. Influence of particles size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders / A. Malliaris, D.T. Turner // J.Appl. Phys. – 1971. – V. 42. – P. 614–618) и, даже если проводящие частицы металлические, а не углеродные, не является «новым подходом», как утверждает автор диссертации (например, на стр.61).
6. На стр. 62 диссертации приводится средний диаметр углеродных нанотрубок в области значений от 20 до 50 мкм. Как это можно объяснить, ведь речь идет о наноматериалах?
7. В автореферате представлены результаты в таблице 2, тогда как таблица 1 отсутствует.
8. Рисунки 19 и 20, на которые ссылаются в тексте автореферата, размещены в заключении к работе.

Отмеченные замечания не снижают ценности и новизны результатов диссертационной работы в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной автором на высоком научно-техническом уровне. В работе приведены научные результаты, новизна и достоверность которых не вызывает сомнения. Диссертация написана хорошим научным языком, материал логически последователен, оформлена аккуратно. Печатные труды в полной мере отображают основные положения работы. В диссертации приводятся решения ряда важных прикладных задач в области электроэнергетики и электротехники, которые могут быть рекомендованы для практического применения.

СООТВЕТСТВИЕ ДИССЕРТАЦИИ КРИТЕРИЯМ ПОЛОЖЕНИЯ О ПРИСУЖДЕНИИ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ

Диссертационная работа Амитова Ернара Танирбергенулы на тему «Разработка и исследование многофункциональных микро- и наноразмерных композиционных полимерных материалов с заданными свойствами» отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в редакции от 1 октября 2018 года), а ее автор Амитов Е.Т. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.09.02 - Электротехнические материалы и изделия.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании совместного научного семинара лаборатории «Новых материалов и перспективных технологий» и «Инновационного-технологического центра» Сибирского физико-технического института им. акад. В.Д. Кузнецова Национального исследовательского Томского государственного университета (протокол № 11-02/2018 от 23.11. 2018 г.).

Отзыв подготовил:

ведущий научный сотрудник лаборатории «Инновационно-технологический центр» Сибирского физико-технического института имени академика В.Д. Кузнецова Национального исследовательского Томского государственного университета, доктор химических наук (05.17.02; 02.00.04), профессор

Малиновская Татьяна Дмитриевна

26 ноября 2018 г.

Телефон: +7 (3822) 413417

Адрес электронной почты: malino@sibmail.com

Федеральное государственное автономное
Образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный
университет».

634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. (3822)529-852, www.tsu.ru, rector@tsu.ru

Подпись Т.Д. Ма

