

“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор по научной работе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» профессор С.В. Аплонov



ноября 2018

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Пихурова Дмитрия Витальевича

«ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПЕНЫ, НАПОЛНЕННЫЕ ГИДРОФИЛЬНЫМИ И ГИДРОФОБНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ: ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ЯЧЕЕК»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Пихурова Д.В. посвящена синтезу новых композитных материалов – вспененных полиуретанов, модифицированных наночастицами, различающимися как по размеру, так и по гидрофобности, а также детальному исследованию физико-химических характеристик полученных материалов и процессов их формирования. Развитие современных технологий (в частности, в сфере строительства зданий, сооружений, трубопроводов различного назначения и т.д.) нуждается в качественных теплоизолирующих материалах, обладающих высокими потребительскими свойствами, малой токсичностью, простотой и невысокой стоимостью производства, долговечностью и удобством их использования. Комплексом требуемых свойств, несомненно, обладают вспененные полиуретаны, которые чрезвычайно широко используются в качестве теплоизолирующих материалов. Основной путь улучшения качества таких материалов – создание нанокомпозитов на их основе, при этом внесенные добавки должны позитивно влиять на физико-химические характеристики конечного продукта. Из сказанного выше вытекает актуальность выполненного Пихуровым Д.В. исследования.

Научная новизна работы состоит в том, что в результате проведенных исследований получены полиуретановые композиты, наполненные гидрофобными (монтмориллонит 1P3, монтмориллонит 1O1, фуллереновая сажа) и гидрофильными (аэросил 200, аэросил 300, оксид хрома(III), оксид алюминия(III), модифицированная фуллереновая сажа) наноразмерными

частицами и исследованы их механические и теплоизоляционные свойства. Автором создано два комплекта программ, существенно упрощающих математическую обработку данных по среднестатистическим размерам ячеек и диэлектрической спектроскопии, что позволило получить кинетические зависимости статистических распределений размеров ячеек пенополиуретанов от условий синтеза и наполнителей различной природы. Детально исследованы механизмы взаимодействия наполнителей с полимерной матрицей и влияние этого взаимодействия на ячеистую структуру пенополиуретанов и кинетику этого процесса.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что они могут быть использованы для оптимизации теплоизоляционных свойств строительных материалов на основе вспененных полиуретанов и дальнейшего направленного синтеза полимерных композиционных материалов с заданными свойствами.

Диссертация состоит из введения, 3-ех глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений, и списка литературы. Материал диссертации изложен на 134 страницах, включая 90 рисунков и 9 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 130 наименований.

Во введении дается обоснование актуальности диссертационной работы, формулируются цели и задачи исследования, аргументируется научная новизна работы, ее практическая и теоретическая значимость, а также приводятся положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор о синтезе полиуретанов, а также блок-сополимеров на основе полиуретанов и полимочевин. Проведен анализ данных по полиуретановым композитам. Обсуждаются основные методы, применяемые для исследования внутренней структуры пенополиуретана и кинетики его образования. Проведенный критический анализ позволил автору идентифицировать существующие проблемы в области пенополиуретановых композитов и предложить пути их дальнейшего решения.

Во второй главе описывается оборудование, использованное в работе для характеристики пенополиуретановых композитов, а также перечень методик, задействованных в процессе анализа различных параметров пен.

Третья глава основная и содержит полученные результаты, их обсуждение и интерпретацию. При создании наполненных пенополиуретанов (ППУ) был выбран широкий ряд наполнителей разной природы, размеров и свойств. При этом основными варьируемыми характеристиками наполнителей были их гидрофильность/гидрофобность, а также размер и форма. Таким образом, в работе использованы гидрофобные наполнители: органоглина 101, органоглина 1P3, фуллереновая сажа и гидрофильные:

аэросил 200, аэросил 300, оксиды хрома (III), железа (III) и алюминия(III), модифицированная фуллереновая сажа, полученная в результате химической модификации поверхностных гидроксильных групп. Кроме того исследованы композиты с углеродными наполнителями, отличающиеся только формой и размером: углеродные нанотрубки (наноразмерные частицы 1D размерности), терморасширенный графит (микроразмерные частицы плоской формы и 2D размерности), углеродное волокно (макроразмерные частицы 1D размерности).

Композитный материал представлял собой вспененный полиуретан-полимочевинный блок-сополимер с различными нано(микро)-наполнителями. Была проанализирована кинетика синтеза вспененного полиуретана и показано, что формирование пенополиуретана включает два параллельных процесса: отверждение полимера и вспенивание. Были получены зависимости кинетики отверждения образцов от времени с помощью анализа изменения полосы поглощения изоцианата и полос поглощения карбонильных групп уретана и мочевины.

Было показано, что введение наноразмерного наполнителя приводило к ускорению процессов отверждения полимера. Пенополиуретаны были исследованы методом оптической микроскопии, а по полученным данным были построены гистограммы, отражающие распределение размеров ячеек в образце по площади. Гистограммы были описаны математической моделью обратимой агрегации. Отмечу, что для этого анализа автором была создана оригинальная программа аппроксимации статистических данных этой моделью с переменным числом ансамблей. Создание программы было проведено методами функционального программирования на языке Python 3.5, с использованием функциональных модулей библиотеки: `numpy`, `scipy`, `matplotlib`. Было показано, что точное математическое описание гистограмм с использованием только одного статистического ансамбля оказалось невозможным, в то время как использование двух, давало высокую сходимость. Это позволило построить кинетические зависимости скорости роста ячеек для каждого отдельного ансамбля. Анализ данных позволил выделить два этапа роста пузырьков с помощью универсального закона роста кластеров. Показано, что максимум размера пузырьков, наблюдался для пенополиуретана, наполненного углеродными нанотрубками. Также было показано, что использование двумерных наполнителей (терморасширенный графит) приводило к образованию небольших пузырьков в пенополиуретанах, что важно для изоляционных свойств материалов. В работе показано, что наибольшее влияние на свойства композита оказывают именно наноразмерные наполнители. Свойства таких систем исследованы в работе особенно детально.

Хочу отметить, что в своих исследованиях автор применяет высокоэффективные физические методики изучения свойств полимерных материалов. К таким методикам, в частности, относится диэлектрическая спектроскопия полимеров. При этом диссертант уделяет существенное внимание усовершенствованию методики обработки экспериментальных данных. В частности, так как для пенополиуретанов наблюдалось четыре релаксационных пика: два локальных процесса (γ и β), сегментальный процесс движения мягкой фазы (α) и поляризация Максвелла-Вагнера-Силларса (MWS) с проводимостью, автор для разделения пиков и расчета параметров уравнения Гавриляка-Негами написал программу, реализованную средствами MatLab R2016a. Это позволило корректно описать релаксационные процессы и энергии их активации как для исходного пенополиуретана, так и для его композитов. Детальный анализ результатов позволил сделать вывод о том, что введение всех нанонаполнителей приводит к росту энергии активации сегментальной подвижности и температуры стеклования, т.е. наблюдается ярко выраженный антипластифицирующий эффект. Поляризация Максвелла-Вагнера-Силларса указывает на увеличение числа жестких доменов в полимерной матрице при введении гидрофильной фуллереновой сажи.

Также в работе показано, что введение наноразмерных наполнителей оказывает слабый эффект на теплоизоляционные свойства исследованных материалов. В заключении автором сформулированы основные результаты, полученные при исследовании физико-химических характеристик композитных материалов на основе вспененных полиуретанов.

Таким образом, диссертационная работа Пихурова Д.В. является экспериментальным и теоретическим исследованием новых композитных сред на основе вспененных полиуретанов, модифицированных нано- и микро-наполнителями, существенно отличающимися по размеру и гидрофобности. Достоверность полученных экспериментальных результатов подтверждается их успешной интерпретацией и трактовкой в рамках существующих физическо-химических моделей и теорий. Ряд результатов исследований получен впервые. Полученные результаты не противоречат результатам, опубликованным другими авторами в научной периодике, а также докладам, представленным на научных конференциях.

Основные результаты диссертации представлены в 4 статьях, из них 3 публикации в изданиях, индексируемых Web of Science или Scopus, 1 публикация в журнале из перечня ВАК. Результаты апробированы на международных и всероссийских конференциях. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

При прочтении работы возникают следующие замечания и вопросы:

1. В диссертации присутствует незначительное количество опечаток. В основном они касаются неправильных окончаний и предлогов. Также автор очень любит использовать вводное словосочетание «таким образом», однако нигде не выделяет его запятой.

2. В таблице 2 диссертации (она же таблица 2 автореферата) величины среднего диаметра ячеек представлены без погрешностей. В тексте работы я также не нашел никаких сведений о том, с какой погрешностью они могут быть получены. Это создает сложность в анализе полученных результатов их интерпретации, так как не вполне понятно представленные изменения величины ячеек действительно значимы и надежно идентифицируются или укладываются в погрешность измерения и обработки данных. Высказанное замечание в полной мере относится и к табели 4 диссертации.

3. При интерпретации данных таблицы 2 на странице 65 диссертации говорится «что с увеличением размера ячеек падает предел прочности, однако модуль Юнга остается сравним с исходным пенополиуретаном, что согласуется с теорией». Но если смотреть на данные, представленные в таблице, то можно увидеть, что незначительно меняются оба указанных параметра. Почему изменением одного параметра автор пренебрегает, а другого нет?

Высказанные замечания, не влияют на положительную оценку результатов диссертационной работы.

В целом диссертационная работа Пихурова Дмитрия Витальевича представляет собой законченное, систематическое и важное исследование в области экспериментальных и теоретических исследований свойств полимерных композитных материалов, модифицированных нано-и микро-частицами, существенно различающимися по размерам и гидрофобности. Результаты, полученные Пихуровым Дмитрием Витальевичем, являются новыми, а их достоверность обусловлена корректной постановкой задач, применением современных методов исследования, хорошей воспроизводимостью и согласованностью данных. Работа выполнена на высоком научном уровне. Сформулированные в диссертации выводы и положения, выносимые на защиту, основываются на тщательном анализе большого объема проведенных экспериментальных исследований. Разработка новых композитных полимерных материалов с требуемыми физико-химическими характеристиками обуславливает необходимость проведения всесторонних комплексных исследований по модернизации процесса синтеза таких систем с улучшенными свойствами. Эта актуальная задача решается, в том числе, в рамках диссертации Д.В. Пихурова.

Результаты работы Д.В. Пихурова могут быть использованы в организациях, занимающихся разработкой и исследованием характеристик

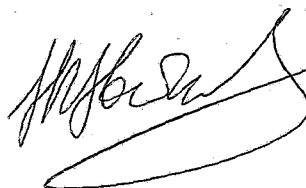
полимерных и композитных полимерных материалов, в частности, в Федеральных государственных бюджетных образовательных учреждениях высшего профессионального образования: Московском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном университете, Нижегородском государственном университете, Томском государственном университете, Российском химико-технологическом университете им. Менделеева, в Федеральных государственных бюджетных учреждениях науки: в институте Высокомолекулярных соединений РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Физико-техническом институте им. Иоффе, НИЦ «Курчатовский институт».

Диссертация Пихурова Дмитрия Витальевича на тему «Полиуретановые пены, наполненные гидрофильными и гидрофобными наночастицами: взаимосвязь физических свойств и структуры ячеек» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Пихуров Дмитрий Витальевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Отзыв ведущей организации подготовлен Цветковым Николаем Викторовичем, доктором физико-математических наук, профессором кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров Санкт-Петербургского государственного университета на основании изучения текста диссертации и автореферата, а также доклада Пихурова Д.В. на заседании кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров Санкт-Петербургского государственного университета от 13.11.2018 протокол № 88.08/21-04-11.

Зав. кафедрой молекулярной биофизики и физики полимеров, доктор физико-математических наук, профессор

Цветков Николай Викторович



Сведения о ведущей организации:

ФБГОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Адрес: 199034 г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9

Тел. +7(812)328-20-00, эл. почта: spbu@spbu.ru, сайт: spbu.ru

