



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования

«Национальный исследовательский
Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»
(ННГУ)

пр. Гагарина, 23, г. Нижний Новгород, 603022
Тел. (831) 462-30-90 Факс (831) 462-30-85
e-mail:unn@unn.ru

ОКПО 02068143, ОГРН 1025203733510
ИНН/КПП 5262004442/526201001

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям
Федерального государственного
образовательного учреждения
высшего образования «Национальный
исследовательский Нижегородский
государственный университет им.
Н.И. Лобачевского»
к.ф.-м.н.,



Грязнов М.Ю.

01 2024 г.

от 22.01.2024 № 13-4/6

на № _____ от _____

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского» на диссертационную работу

Карпеева Андрея Александровича

«Влияние содержания технического углерода на электрофизические
характеристики полимерных композитов на основе матрицы из

этиленвинилацетата», представленную на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Карпеева Андрея Александровича посвящена
исследованию электрофизических характеристик и особенностей резонансного
поглощения энергии СВЧ-поля в полимерных композитах на основе матрицы из
этиленвинилацетата при варьировании содержания технического углерода.

Целью диссертационной работы являлось исследование
электропроводящих полимерных композитов на основе матрицы из
этиленвинилацетата с целью оптимизации их состава для электротехники и
электроники путём изучения электрофизических свойств в зависимости от

содержания технического углерода. Для достижения данной цели был разработан оригинальный подход, учитывающий влияние скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линии резонансного поглощения СВЧ-поля.

Научная новизна. В работе выполнена модернизация метода исследования резонансного поглощения энергии электромагнитного поля в полупроводящих материалах, а именно, выполнены расчёты, учитывающие скин-эффект и активные потери в полимерных материалах. Проведена экспериментальная проверка корректности предложенного подхода на примере композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата наполненных техническим углеродом методом электронного парамагнитного резонанса. Обнаружено существование дополнительной, высокотемпературной кристаллической фазы в полимерном композите, относительная доля которой прямо зависит от концентрации технического углерода. Показано, что вольтамперные характеристики композитов при малых и больших концентрациях углерода имеют линейный характер. Для концентраций, соответствующих области перколяции, нелинейные вольтамперные характеристики связаны с вкладом в проводимость, обусловленным полевой эмиссией. Установлено, что во всех образцах наблюдается гистерезис температурных зависимостей удельного сопротивления. Сшивки макромолекул матрицы приводит к трансформации температурной зависимости удельного сопротивления и приводит к большей термостабильности.

Практическая ценность. Представленные в работе результаты могут найти применение как в научных, так и в прикладных областях. Предложенные подходы к исследованию резонансного поглощения в полимерах позволяют достоверно определять концентрацию парамагнитных центров в полупроводящих веществах по спектру электронного парамагнитного резонанса. Выявленные корреляции между температурными зависимостями удельного сопротивления и кривыми дифференциальной сканирующей калориметрии могут быть использованы для анализа фазовых превращений в углеродсодержащих полимерных композитах по температурным зависимостям удельного сопротивления. Обнаруженная специфика температурных зависимостей электропроводности полимерных

композитов представляет интерес для разработки саморегулирующихся нагревательных элементов. Помимо этого, исследованные композиционные материалы могут быть использованы для экранных оболочек высоковольтных кабелей и оболочек электромагнитного экранирования.

Структура диссертации

Диссертационная работа Карпеева А.А. состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертационной работы составляет 133 страницы машинописного текста, включая 46 рисунков, 3 таблицы и библиографию, содержащую 170 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отмечена научная новизна и научно-практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, изложена структура диссертации.

В первой главе приведён анализ литературных данных по теме исследования. В данной главе отмечены особенности электропроводности дисперсно-наполненных полимерных композитов. Описаны основные модели некоторых возможных механизмов проводимости в таких материалах. Приведены известные из литературных источников данные о влиянии различных факторов на электропроводность полимерных композитов.

Во второй главе описываются способы получения композитов и методы их исследования, которые автор применял в работе: электронный парамагнитный резонанс, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, методы измерения электрофизических параметров. Представлено описание исследуемых образцов композиционного материала.

В третьей главе исследовалось влияние содержания технического углерода в полимерном композите и объема образца, а также температуры на величину резонансного поглощения энергии СВЧ поля. Приведено описание предложенного подхода, учитывающего скин-эффект и активные потери на интенсивность линий электронного парамагнитного резонанса в полупроводящих

веществах. Получено удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных результатов. Установлено, что интенсивность линии поглощения практически линейно зависит от содержания технического углерода. Показано, что возрастание интегральной интенсивности линии поглощения от температуры на начальных участках связано с увеличением концентрации неспаренных электронов в результате разрушения корреляции пар электронов с противоположными спинами на близко расположенных частицах технического углерода.

В четвертой главе выполнены исследования фазового состава, вольтамперных характеристик, температурной зависимости электропроводности для композитов с различным содержанием технического углерода в матрице. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа показано, что частицы технического углерода инициируют зародышеобразование дополнительной кристаллической фазы в матрице этиленвинилацетата. Насыщение композита пероксидом влияет на полиморфизм кристаллической структуры полимерной матрицы. Установлено, что при малых концентрациях технического углерода проводимость композита в определяющей степени обусловлена проводимостью самой полимерной матрицы, которая имеет сложную электронную и ионную природу. При концентрациях, соответствующих области перколяции, основным вкладом в механизм проводимости является механизм, связанный с полевой эмиссией. В области более высоких концентраций технического углерода проводимость обусловлена сформированной проводящей сеткой из непосредственно контактирующих между собой частиц технического углерода и их агломератов. Показано, что при концентрациях, когда механизм проводимости обусловлен полевой эмиссией, максимальное влияние на величину удельного сопротивления оказывают термостимулированные процессы, происходящие при температурах, предшествующих точке плавления полимерной кристаллической фазы. При больших концентрациях технического углерода максимальная величина удельного сопротивления наблюдается при температуре, соответствующей

окончанию плавления этой фазы. Выявлено наличие гистерезиса температурной зависимости удельного сопротивления и предложена модель объясняющая его возникновение.

В **заключении** сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Знакомство с содержанием диссертации позволяет сделать вывод о том, что поставленная цель и задачи были последовательно реализованы в исследовании, что позволило автору прийти к выводам, определяющим научную новизну исследования. Основными результатами диссертации можно считать следующие:

1. Разработан подход позволяющий учитывать влияние скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линии резонансного поглощения СВЧ-поля в полупроводящих веществах.
2. Выявлены особенности трансформации температурных зависимостей удельного сопротивления, в результате изменения концентрации технического углерода, а также пероксидной сшивки макромолекул полимерной матрицы. Установлено, что участки отрицательного температурного коэффициента сопротивления отсутствуют в сшитых образцах.
3. Полученные кривые дифференциальной сканирующей калориметрии коррелируют с температурными зависимостями удельного сопротивления и позволяют проводить анализ фазовых превращений в электропроводящих углеродсодержащих композитах по температурным зависимостям удельного сопротивления.
4. Обнаружено существование дополнительной высокотемпературной кристаллической фазы в композите на основе матрицы из этиленвинилацетата. Относительная доля этой фазы прямо связана с содержанием технического углерода. Установлено, что частицы технического углерода инициируют зародышеобразование дополнительной кристаллической фазы в матрице этиленвинилацетата.

5. Показано, что возникновение гистерезиса на температурной зависимости удельного сопротивления обусловлено тем, что процесс кристаллизации полимерной матрицы композита, протекающий при охлаждении, оказывает существенно меньшее влияние на деградацию сформированной в результате агломерации проводящей сетки из частиц технического углерода по сравнению с процессами, сопровождающими плавление в процессе нагревания.

Материалы диссертации соответствуют п. 1 и 2 Паспорта научной специальности ВАК РФ 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Все результаты, представленные автором, являются новыми. Достоверность и обоснованность научных положений и выводов базируется на использовании общепринятых физических и математических методов и соответствии литературным данным. Достоверность представленных в работе экспериментальных результатов обеспечена применением высокоточного оборудования, а также подтверждается публикациями в высокорейтинговых конференциях.

По диссертации Карпеева А.А. имеются следующие замечания:

1. В работе часто употребляется термин «полимерные композиты» без указания конкретного материала матрицы. Такое использование имеет место, в том числе, и в выводах по отдельным результатам, что делает эти выводы необоснованно обобщёнными;
2. В работе использовался технический углерод марки С40 (стр.53 диссертации). Неясно, насколько общими могут быть выводы работы относительно выбора марки углерода. Изменятся ли результаты, если будет использована другая марка?
3. Для подтверждения влияния технического углерода на формирование дополнительной кристаллической фазы полимерной матрицы желательно было бы привести данные рентгеноструктурного анализа для матрицы из этиленвинилацетата без технического углерода.

4. В диссертационной работе присутствуют пунктуационные, орфографические и стилистические погрешности. В частности, неудачным представляется использование сокращения «ТУ» при формулировке основных положений, выносимых автором на защиту.

Отмеченные недостатки не снижают научной ценности работы и не влияют на положительную оценку. Диссертация является завершенной научно-квалификационной работой по актуальной тематике и обладает практической ценностью. Автореферат соответствует тексту рукописи и в полной мере отражает содержание диссертации. Основные результаты опубликованы в открытой печати и доложены на российских и международных конференциях.

Основные результаты, полученные в работе, могут представлять интерес для специалистов, занимающихся исследованием полимерных композиционных материалов, в таких научных учреждениях, как Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург), Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Ивановский государственный политехнический университет, Всероссийский научно-исследовательский проектно-конструкторский и технологический институт кабельной промышленности (Москва), Псковский государственный университет, а также для предприятий, занимающихся производством электропроводящих полимерных композиционных материалов.

В заключение стоит отметить, что представленные в диссертационной работе новые и оригинальные результаты по исследованию электрофизических характеристик полимерных композитов вносят существенный вклад в развитие физики конденсированного состояния. Автором получен ряд новых интересных результатов в области физики функциональных композитных материалов, которые имеют как научную значимость, так и потенциал для практического применения.

Считаем, что диссертационная работа Карпеева Андрея Александровича на тему «Влияние содержания технического углерода на электрофизические

характеристики полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата» полностью соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Правительством РФ от 24.09.2013 г. №842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на расширенном семинаре Научно-исследовательского физико-технического института ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», протокол №1 от 26 декабря 2023 г.

Доктор физико-математических наук, доцент,
заведующий лабораторией спиновой и оптической электроники
Научно-исследовательского физико-технического института
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»



Дорохин Михаил Владимирович

Кандидат физико-математических наук, доцент,
научный сотрудник лаборатории спиновой и оптической электроники
Научно-исследовательского физико-технического института
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»



Калентьева Ирина Леонидовна

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»; почтовый адрес: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23; телефон: +7 (831) 462-30-03; электронная почта: unn@unn.ru; Web-сайт организации: <http://www.unn.ru>

Дорохин Михаил Владимирович
заведую.



Калентьева Ирина Леонидовна