

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Актуальной проблемой при исследовании электропроводящих полимерных композитов является установление механизма переноса носителей заряда (электронов, дырок, ионов) в зависимости от состава композита, микроструктуры, релаксационных свойств и морфологии полимерной матрицы. Сочетание механизмов зонного, прыжкового и туннельного механизмов переноса электрона в условиях пространственного и энергетического беспорядка, наряду с эффектами полевой эмиссии в таких композитах значительно усложняют решение проблемы. С этой точки зрения тема диссертационной работы Карпеева А.А., посвященная исследованию электрофизических свойств, характеристик фазовых переходов, а также резонансного поглощения неспаренными электронами СВЧ-поля в электропроводящем композите этиленвинилацетата с техническим углеродом представляется **актуальной**. Диссертантом справедливо отмечается, что вопросы о природе парамагнитных центров в углеродных системах, особенностях поглощения СВЧ-волн в полимерных электропроводящих композитах, температурных зависимостях проводимости и их связи с составом композита, механизмом переноса электрона и структурой самого полимера остаются малоизученными.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **основные задачи**:

1. Исследовать влияние содержания технического углерода в полимерных композитах на особенности резонансного поглощения энергии СВЧ-поля.

Провести экспериментальную проверку корректности предложенной модели, позволяющей учитывать влияние скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линии резонансного поглощения.

2. Исследовать влияние содержания технического углерода и пероксидной сшивки на фазовый состав полимерных композитов.
3. Изучить зависимость вольт-амперных характеристик и механизмов проводимости от содержания технического углерода.
4. Исследовать влияние содержания технического углерода на электропроводность и характер ее температурной зависимости в полимерных композитах на основе матрицы из этиленвинилацетата.

По результатам работы на защиту были вынесены следующие **положения:**

1. С увеличением содержания технического углерода в полимерном композите, происходит усиление зависимости удельной интенсивности линии резонансного поглощения СВЧ поля от объема исследуемого образца. Удельная интенсивность линии поглощения может в разы уменьшаться в результате действия скин-эффекта и активных потерь.
2. Относительная доля дополнительной, более высокотемпературной кристаллической фазы в полимерном композите прямо связана с содержанием технического углерода, частицы которого инициируют зародышеобразование данной фазы.
3. Нелинейные вольт-амперные характеристики композитов с концентрациями ТУ, соответствующими области перколяции, связаны с вкладом в проводимость, обусловленным полевой эмиссией и с хорошей точностью описываются выражением Фаулера-Нордгейма. При больших концентрациях проводимость приобретает омический характер, связанный с образованием проводящей сетки из частиц ТУ и их агломератов.
4. Содержание технического углерода существенным образом влияет на температурную зависимость удельного сопротивления полимерного

композита. Процесс кристаллизации полимерной матрицы композита оказывает существенно меньшее влияние на деструкцию сформированной в результате агломерации проводящей сетки из частиц технического углерода, по сравнению с процессами, сопровождающими плавление.

Содержание диссертационной работы изложено на 133 страницах и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, содержащего 170 ссылок, 46 рисунков и 3 таблиц.

Во введении обоснована актуальность исследования, указаны цель и задачи диссертационной работы, научная новизна и научно-практическая значимость диссертационного исследования, приведены положения, выносимые на защиту, сведения об апробации результатов работы, достоверности и личном вкладе автора.

В первой главе проведен анализ литературных данных по тематике диссертации. Рассмотрены механизмы и модели электропроводности электропроводящих полимеров, влияние различных факторов на ее значения, а также результаты современных работ, посвященных исследованию электропроводящих свойств полимерных композитов.

Во второй главе описываются способы получения исследуемых полимерных композитов, а также методы их исследования: электронный парамагнитный резонанс, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, измерения электрофизических характеристик: сопротивления и ВАХ.

В третьей главе в первом параграфе получены убедительные теоретические и экспериментальные данные, обосновывающие проявление скин-эффекта в высоконаполненных композитах (30, 35%), и необходимости учета скин-эффекта и активных потерь при анализе интенсивности линий ЭПР в исследуемых композитах. Во втором параграфе рассмотрена зависимость интенсивности СВЧ-поглощения от концентрации ТУ в матрице полимера и влияние насыщения образцов дикумилпероксидом на интенсивность линий

ЭПР. Предлагается механизм отклонения от линейности зависимости интенсивности линий ЭПР от содержания ТУ, связанный с доминирующим влиянием образования пар электронов с антипараллельными спинами при концентрации ТУ на уровне 30-35%, и механизм увеличения СВЧ-поглощения в присутствии пероксида, связанный с дополнительным распариванием связанных электронов.

В третьем параграфе третьей главы исследованы температурные зависимости ЭПР-сигнала в исследуемых композитах при различных концентрациях ТУ. Предложена интерпретация увеличения сигнала ЭПР с увеличением температуры. Увеличение концентрации парамагнитных центров объясняется разрушением корреляции пар электронов на близко расположенных частицах ТУ за счет возрастания расстояния между частицами ТУ из-за различия коэффициентов термического расширения ТУ и полимера.

В четвертой главе первый параграф посвящен исследованию влияния содержания технического углерода и пероксидной сшивки на фазовый состав, электропроводность и характер ее температурной зависимости. Показано, что без пероксида на термограммах ДСК исследуемых образцов наблюдается вторая кристаллическая фаза с более высокой температурой плавления/кристаллизации, по сравнению с базовой полимерной матрицей. Диссертант предлагает логичное объяснение, связанное с формированием второй фазы вблизи поверхности частиц наполнителя, выступающих в качестве центров нуклеации. Исчезновение второй фазы диссертант объясняет тем, что пероксид блокирует взаимодействие макромолекул матрицы с частицами ТУ и сшивка макромолекул, подавляет кристаллизацию, инициируемую частицами ТУ.

Во втором параграфе представлены результаты исследований по влиянию содержания технического углерода на вольт-амперные характеристики исследуемых композитов. Подтвержден омический характер ВАХ при больших концентрациях ТУ (30, 35%). Нелинейные ВАХ в области перколяционного

перехода интерпретируются в рамках модели полевой эмиссии Фаулера-Нордгейма.

В третьем параграфе приведены результаты исследований по влиянию содержания технического углерода и насыщения пероксидом на температурные зависимости электропроводности композитов.

В Заключении сформулированы выводы, которые основываются на полученных диссертантом результатах и адекватно отражают содержание диссертационной работы. Сформулированные диссертантом **положения, выносимые на защиту**, в тексте диссертации достаточно убедительно защищены, соответствуют поставленным задачам и основной цели диссертационной работы.

К числу результатов, имеющих **научное и практическое значение** можно отнести:

- обоснование закономерностей влияния скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линии ЭПР в исследуемых композитах и обнаружение увеличения интегральной интенсивности сигнала ЭПР с возрастанием содержания ТУ;
- обнаружение существования дополнительной, более высокотемпературной полимерной кристаллической фазы в этиленвинилацетате, наполненном ТУ;
- закономерности влияния сшивки макромолекул на температурные зависимости удельного сопротивления и его гистерезис;
- корреляции между температурными зависимостями удельного сопротивления и кривыми дифференциальной сканирующей калориметрии для анализа фазовых превращений в электропроводящих углеродсодержащих композитах по температурным зависимостям удельного сопротивления;
- обнаружение специфики температурных зависимостей электропроводности исследуемых композитов для разработки саморегулирующихся нагревательных элементов.

Замечания по тексту диссертации.

1. Имеется замечание по литературному обзору (глава 1). Несмотря на его довольно большой объем, отсутствует обзор данных по исследованию углеродных материалов и наполненных ими полимерных композитов методом ЭПР, а также данных по скин-эффекту. Такой обзор следовало бы сделать, поскольку глава 3 диссертации посвящена ЭПР-исследованиям и скин-эффекту.

2. Очень кратко изложена методика получения образцов (глава 2): нет сведений о температуре и режиме смешения, как вводили пероксид, как проводили сшивание, о методике подготовки образцов и варьировании их объема при исследовании ЭПР-сигнала.

3. Формулы (3.27) и (3.28) (глава 3), согласно которым интенсивность ЭПР-сигнала обратно пропорциональна температуре, известны как закон Кюри для парамагнитной восприимчивости для бoльцмановского равновесия ансамбля локализованных спинов. В случае парамагнетизма от свободных электронов, находящихся в зоне проводимости, необходимо рассматривать парамагнетизм Паули, согласно которому парамагнитная восприимчивость не зависит от температуры. Эту разную зависимость сигнала ЭПР от температуры для локализованных спинов в моделях Кюри и Паули используют как инструмент, позволяющий установить природу парамагнитных центров (например, Ćirić L. et al. Size dependence of the magnetic response of graphite oxide and graphene flakes – an electron spin resonance study // *Phys. Status Solidi (b)*. 2010. Vol. 247, № 11–12. P. 2958–2961; Tadyszak K. et al. Origin of electron paramagnetic resonance signal in anthracite // *Carbon*. 2015, Vol. 94. P. 53–59). При содержании ТУ 10 и 30% интенсивность сигнала ЭПР в исследуемых композитах не зависит от температуры до 80° С, что соответствует парамагнетизму Паули и не требует внесения поправки на бoльцмановский фактор и последующих предположений о механизме увеличения числа неспаренных спинов с увеличением температуры.

4. Предлагаемый механизм распаривания скоррелированных спинов электронов как в присутствии пероксида, так при увеличении температуры

представляется недостаточно обоснованным и, по-видимому, требует дальнейших исследований.

5. Имеются мелкие терминологические и стилистические замечания.

На стр. 13 в пояснении к формуле 1.1 написано « σ_{dc} – постоянная электропроводность композита», правильно писать « σ_{dc} – электропроводность на постоянном токе».

При описании эффекта Зеемана на стр. 53 написано «при воздействии внешнего магнитного поля магнитные моменты части электронов ориентируются по полю, другая часть против поля». Правильно писать, что во внешнем магнитном поле существует преимущественная ориентация проекций магнитных моментов электронов на направление внешнего магнитного поля.

Сделанные замечания не затрагивают основных полученных результатов, положений научной новизны, защищаемых положений или выводов и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Основные результаты опубликованы автором в 19 научных трудах, из которых 5 статей в периодических изданиях из перечня ВАК РФ, 14 работ в сборниках трудов международных и всероссийских научных конференций и 1 патент. Автореферат полно и адекватно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Карпеева А.А. выполнена на достаточно высоком уровне и представляет собой законченное научное исследование, соответствующее специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Достоверность результатов обеспечивается широким набором исследуемых композитов, применением нескольких экспериментальных методов и современного экспериментального оборудования, применением современных теоретических представлений и методов обработки данных.

По совокупности новизны и научной значимости основных результатов и выводов считаю, что диссертационная работа Карпеева А.А. на тему «Влияние содержания технического углерода на электрофизические характеристики полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата»

полностью отвечает требованиям пп. 9 – 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Я, Хатипов Сергей Амерзянович, согласен на использование моих персональных данных, представленных в отзыве, в аттестационном деле соискателя, их дальнейшую обработку и на размещение моего отзыва на сайте ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный университет» и в ФИС ГНА.

Доктор физико-математических наук

(по научной специальности 01.04.17 – химическая физика,
горение и взрыв, физика экстремальных состояний веществ),

Генеральный директор

ООО «Научно-производственное

предприятие «АРФЛОН»

Хатипов Сергей Амерзянович

30.01.2024г.

Адрес: 109456, г. Москва, 1-й Вешняковский проезд, д. 2, стр. 1

тел.: +7(905)5886753

e-mail: info@npp-arflon.ru

Подпись С.А. Хатинова удостоверяю

Зам. генерального директора

ООО НПП Арфлон,

кандидат химических наук



Е.М. Конова