О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Гарехбаш Насер Араз «Нанокомпозиты полипропилена, наполненные модифицированными силикатами и монтмориллонитом», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности: 02.00.04 – Физическая химия.

Повышение работоспособности и долговечности машин и механизмов требует создания новых материалов с высокими физико-механическими свойствами. В этом плане идея создания композиционных материалов является наиболее эффективной. Все больше внимание специалистов привлекают вопросы, связанные с композитами, наполненные микро- и наночастицами. При наполнении полимерной или металлической матрицы частицами, происходит существенные изменения физико-механических свойств материала. Последние годы, из-за хорошей совместимости компонентов, большое количество исследований было направлено на создание нанокомпозитов с использованием гидрофильных синтетических полимеров, наполненных различным видом слоистых силикатов. Однако использование глинистых материалов в качестве наполнителя для полиолефинов, гидрофобных по своей природе, (мировое производство которых составляет более половины всех выпускаемых в мире пластиков), не представляет возможным из-за проблемы их совместимости. Поэтому, вопросы, связанные с модификацией как наполнителя, так и полимерной матрицы, с целью их совместимости, разработка способов создания нанокомпозиционых материалов на основе полиолефинов и доступных природных слоистых силикатов, изучение физико-механических и эксплуатационных свойств конечного изделия, являются весьма актуальными и ценными с научной и практической точек зрения. Именно решению этих проблем посвящена диссертационная работа Гарихбахш Н.А.

Научная новизна диссертации определяется тем, что автором впервые путем переэтерификации функциональных групп наночасиц силикагеля и алкилпроизводных кремниевой кислоты, а также посредством ионного обмена монтмориллонита с октадециламмонийбромидом проведена гидрофобизация поверхностей наполнителей. Выявлена их хорошая совместимость с матрицей полипропилена, существенное улучшение физико-механических и деформационных свойств нанокомпозиционных материалов при содержании наполнителя до 5%. Аналогичные эффекты достигнуты при

модификации полипропилена малеиновым ангидридом совместно с промышленным наполнителем Cloisite15A.

Практическая ценность работы заключается в том, что способ модификации поверхности наночастиц силикагеля производными кремневой кислоты и монтмориллонита октадециламинобромида может найти применение в различных отраслях промышленного производства. Слоистые наполнители относительно доступны, недороги и широко распространены в природе и самое главное, при определенных условиях они могут диспергироваться до уровня наноразмерных частиц. Ввиду незначительного изменения вязкости перерабатываемых смесей, позволяющих использовать стандартное смесительное оборудование, предлагаемый способ является путем к созданию новых дешевых материалов с комплексом улучшенных эксплуатационных характеристик. На основании полученных данных, разработана принципиальная технологическая схема производства нанокомпозитов, которая апробирована при выпуске деталей машин на заводе «Масуди» по производству автозапчастей города Алиобод Гулистанской области Исламской республики Иран.

Ознакомление с диссертационными исследованиями Гарихбахш Н.А. приводит к заключению, что поставленные задачи в результате серьезной экспериментальной работы успешно решены. Автором диссертации получены новые фундаментальные и прикладные результаты, которые изложены в тексте диссертационной работы объемом 96 страниц компьютерной верстки, состоящей из 3 глав, иллюстрированной 35 рисунками и 8 таблицами. В диссертации имеется, также, введение, выводы, список библиографии из 146 наименований и приложения.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель и задачи исследования, охарактеризованы научная новизна, защищаемые положения, научно-практическая ценность работы и д.р.

Первая глава представляет собой обзор современных представлений, имеющиеся в первоисточниках о нанокомпозиционных материалах на основе полиолефинов и силикатных наполнителей, об условиях формирования морфологических структур в виде отдельной фазы полимера и наночастиц, с интеркаляцией и с расслоением фазы наночастиц фазой полимеров. Подробно рассмотрены способы достижения термодинамических условий совместимости наполнителя при их модификации с полимерами в системах, где исходные компоненты являются несовместимыми. Рассмотрены также вопросы формирования нанокомпозита с модифицированными добавками из

расплава, раствора и на стадии полимеризации и поликонденсации. Специальная глава обзора посвящена влиянию модифицированных наполнителей на улучшение физико-механических свойств нанокомпозитов. В обзоре четко прослеживается путь формирования системы, состоящей из взаимосовместимых фаз полимера и неорганической добавки, что удается во многих случаях достигнуть либо модификацией наполнителя, либо модификацией полимерной матрицы.

Вторая глава является экспериментально-методической, где приведена характеристика исходных материалов - полипропилена, силикагеля и монтмориллонита, методики проведения гидрофобизации наполнителей, перечень реагентов и рабочих растворов, характеристика наполнителя Cloisite 15A, методы приготовлений полимерных нанокомпозитов и способы измерения физико-механических параметров.

В главе 3 «Результаты и их обсуждение» приводятся экспериментальные данные, полученные автором при модификации наполнителей, изготовлении композиционных материалов и измерении физико-механических показателей полученных нанокомпозитов. На основании обширных экспериментальных данных дана интерпретация полученных результатов в соответствии с целью и задачами исследования.

Не останавливаясь на подробном анализе всех глав, считаю нужным остановиться на их сущности и наиболее важных моментах работы:

1. Проведена модельная разработка способов гидрофобизации наночастиц слоистых силикатов с использованием алкилпроизводных кремниевой кислоты. По данным электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что модифицированные наночастицы силикагеля представляют собой сферические конгломераты (микроблоки), состоящие из 20-40 наночастиц, сильно деффектных по структуре. При модификации силикагеля и диспергирования наночастиц их плотности (ρ) увеличиваются от 0,7 до 1,2 г/см^3. По данным ИК-спектроскопии силикагеля и их модифицированных образцов, в продуктах реакции переэтерефикации сохраняются все основные функциональные группы компонентов, не вступающих в соответствующие взаимодействия. Данные термогравиметрического анализа свидетельствует о снижение водопоглашающей способности модифицированных образцов по сравнению с исходными слоистыми минералами, что является свидетельством гидрофобизации поверхности наночастиц силикагеля.

Аналогичные результаты были получены при модификации монтмориллонита октадециламмонийбромидом. По данным рентгеноструктурного анализа показано увеличение расстояния между слоями модифицированного порошка, вследствие наличия алкильной группы.

Таким образом, соискателем был синтезирован целый ряд гидрофобизированных нанопорошков на основе силикагеля и монтмориллонита, который, наряду с промышленно выпускаемым наполнителем Cloisite 15A и гидрофильного малеинового ангидрида может быть использован в качестве нанонаполнителей полипропилена с широко варьируемыми гидрофобно-гидрофильными свойствами.

2. Проведено сравнительное изучение физико-механических свойств композиционных материалов на основе полипропилена, наполненных наносиликагелем и модифицированным гамма-аминопропилтриметоксисиланом при содержании наполнителей от 1 до 5%. По данным электронно-микроскопического анализа, распределение исходных нанодобавок в нанокомпозитах находится в виде небольших кластеров, агломератов и крупных агрегатов частиц, в то время как их модифицированный аналог распределен более равномерно и он находится в виде индивидуальных частиц и небольших кластеров.

Распределение нанодобавок в матрице полипропилена существенно определяет динамико-механическое поведение нанокомпозитов. Показано, что нанодисперсные включения существенно не влияют на ширину пика высокотемпературного релаксационного перехода. Увеличение температуры приводит к уменьшению модуля упругости G' и абсолютному увеличению модуля потери G". Положение максимума G" увеличивается. В этих условиях интервал изменения пика высокотемпературного релаксационного перехода полипропилена, наполненного модифицированным наносиликагелем, сужается, а его максимум больше, чем значение максимума для немодифицированного полипропилена. Это явление автор объясняет уменьшением движения сегментов в результате их адсорбции на поверхности модифицированного наносиликата. Наблюдаемый эффект возрастания значения G'' означает, что в присутствии жёстких нанодисперсных включений модуль упругости полимерной матрицы в области перехода аморфной фазы со стеклообразного в высокоэластичное состояние снижается с температурой слабее, чем у ненаполненного ПП. Это явление может быть объяснено уменьшением доли свободной аморфной фазы полимера,

участвующей в этом переходе, за счёт связывания части цепей с поверхностью нанодисперсных частиц. Анализ результатов реометрических испытаний нанокомпозита полипропилена показывает, что с увеличением процентного содержания наносиликагеля в полипропилене величины G', G" и вязкости (η) увеличиваются и особенно сильно на границах перехода. Степень увеличения величины G' намного больше, чем G", и этим связано превращение композита в области малых частот из эластического в стеклообразное состояние, что обусловлено, вероятно, влиянием агломератов наполнителя. Модификация поверхности силикагеля гидрофобными агентами способствует лучшему взаимодействию частиц наполнителя с матрицей полимера, равномерному распределению, препятствует образованию агломератов, что, в конечном счёте, увеличивает упругость композиционного материала и улучшает его сопротивляемость к внешним воздействиям.

Изучение содержания наносиликогеля в композите для превращения полипропилена из вязкотекучего в твёрдое состояние составляет 2,5%. При прочих равных условиях, с увеличением на такую же величину содержания модифицированного нанонаносиликогеля в полипропилене, полученный композит остается в высокоэластическом состоянии. Увеличение содержания добавки до 5%, как для исходного, так и для модифицированного ПП, приводит к возрастанию величины G' в большей степени, чем G", и все частотные свойства полимера полностью становятся такими же, как в твёрдом состоянии.

При использовании модифицированной добавки, при частотах от 0,1 до 1 Гц диаграмма G' становится ниже, чем диаграмма G", и полимер будет находиться в жидкотекучем состоянии. Сохранение жидкотекучего состояния композитов является одним из важнейших свойств, способствующих формованию различных изделий, обладающих достаточной прочностью и устойчивостью к воздействию частотной нагрузки.

3. В работе сделана попытка в создании нанокомпозиционных материалов на основе полипропилена и нанодобавки в виде монтмориллонита, гидрофобизированной аммониевой соли диметилди-гидрогенизированных жиров (65% C18, 30%C16, 5%C14)) (Cloisite 15A, США). Показано, что соответствующие нанокомпозиты полипропилена по данным рентгеноструктурного анализа и электронно-микроскопического исследования имеют морфологическую структуру в виде интеркаляции. При этом пространство между слоями мод-ММЛ увеличивается в результате

проникновения полимерных цепей, но полного разделения соответствующих слоев не происходит.

Исследование физико-механических свойств нанокомпозитов показали существенное влияние содержания Cloisite 15A на предел прочности и модуль упругости композита при изгибе, а также разрывное напряжение образцов. Лучшие результаты по показателям всех трех параметров выявлены при содержании нанодобавки в области 3% масс. В случаи Cloisite 15A из-за наличия длинного хвоста аммониевой соли диметилдигидрогенизированных жиров возможно возникновение третьего адсорбционного слоя со значительным увеличением межслоевого расстояния и интеркалирования полимерных цепей. Дальнейшие улучшения физико-механических свойств нанокомпозита достигаются при добавлении малеинового ангидрида до 4 % масс.

Оценивая диссертационную работу Гарихбахш Н.А., следует отметить, что она представляет собой законченное многоплановое исследование, выполненное на высоком уровне в новом актуальном направлении науки – физико-химии нанокомпозитов. Для этого направления характерно тесное переплетение сложных физико-механических и структурных исследований со всей их спецификой. Не вызывает сомнений, что широкий спектр экспериментов, проведенных диссертантантом, их научная интерпретация существенно развивают охарактеризованное выше направление, обогатив его новыми данными в области физико-химии и механики нанокомпозиционных материалов.

В целом, ознакомление с работой оставляет благоприятное впечатление, но вместе с тем, диссертация не лишена некоторых недостатков:

1. Диссертант, проведя реакции ионного обмена монтмориллонита с октодециламмонийбромидом судит о ходе реакции по косвенным методам – термогравометрии, по водопоглощающей способности добавок, в то время как можно было бы использовать прямой метод химического анализа на ионах брома.
2. Обнаруженные максимумы механических характеристик исследованных наполненных композитов в области 3%, (по данным рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализов) автор связывает со структурной однородности материала. Показано, что использование модифицированного полипропилена с малеиновым ангидридом приводит к улучшению совместимости полимера и

наполнителя, что одновременно улучшает физико-механические свойства. Однако, вывод о плохой совместимости полимера и Cloisite15A запредельной области максимума, представляется не достаточно обоснованным.

3. Диссертант при интерпретации своих экспериментальных данных не всегда строг в употребление различных понятий и вкладываемого в них физического процесса. В частности, «…из-за большего уменьшения энтропии длинных молекул, чем у более коротких, и увеличение длины молекулы матрицы полимера становится причиной фазового разделения компонентов.» (главе 1), хотя матрица состоит из тех же цепей, а также излишняя кучность некоторых рисунков.

Перечисленные недостатки не влияют на общую положительную оценку работы Гарихбахш Н.А. как ценном исследовании, вносящем новые идеи, материалы и методы в области физико-химии полимерных нанокомпозитов.

В работе широко использованы и применены современные методы исследования структуры и физических свойств полимеров, таких как рентгенография, ИК-спектроскопия, ДТА, релаксационная спектрометрия и комплексные механические испытания. Поэтому достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Автореферат и публикации отражают полностью содержание диссертации.

Сказанное выше позволяет сделать вывод о том, что диссертационная работа Гарихбахш Н.А. "Нанокомпозиты полипропилена, наполненные модифицированными силикатами и монтмориллонитом", отвечает критериям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Гарихбахш Насир Араз достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04-физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор технических наук, начальник учебно-методического отдела Филиала Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова в городе Душанбе **Умарова Т.М.**

Заверяю подпись Умаровой Т.М.

ШӮЪБАИ КАДРҲО
ОТДЕЛ КАДРОВ