

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор

МГУ имени М.В. Ломоносова

профессор А.А. Федянин



7 января 2022 года.

### ОТЗЫВ

**ведущей организации «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» на диссертационную работу Калашниковой Полины Андреевны «Моделирование транспортных свойств полимерных композитов с углеродными нанонаполнителями», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. - «Физика конденсированного состояния»**

Диссертация Калашниковой Полины Андреевны посвящена исследованию транспортных свойств полимерных композитов с углеродными нанонаполнителями, а также разработке моделей электрического и диффузионного транспорта частиц в таких системах.

#### **Актуальность темы диссертации**

В настоящее время композитные полимерные материалы широко используются в различных областях промышленности. Такие материалы имеют целый ряд преимуществ перед другими материалами, что обуславливает их все более масштабное применение. Эти преимущества связаны с уникальными свойствами полимерных композитов: малый вес, высокая прочность, способность противостоять агрессивным химическим средам, простота обработки.

При создании композитных полимерных материалов особое внимание уделяется транспортным и прочностным свойствам конечного образца. Оказалось, что эти важные характеристики могут быть улучшены при помощи добавления в матрицу полимера углеродных нанонаполнителей, в частности, углеродных нанотрубок (УНТ).

Как показали экспериментальные исследования, транспортные свойства полимерных нанокомпозитов с УНТ изменяются в очень широком диапазоне в зависимости от многих параметров – геометрия образца, техника приготовления композита и др. Поскольку процесс создания нанокомпозитного образца, постановка эксперимента по исследованию его свойств и определению оптимальных характеристик являются довольно трудоемким и затратным процессом, возрастает актуальность разработки надежных многомасштабных физических моделей для прогнозирования транспортных характеристик нанокомпозитов.

### **Научная новизна**

В диссертационной работе впервые предложена двумерная модель транспорта газов в полимерных мембранах с углеродными нанотрубками, где частицы газа движутся в диффузионно-баллистическом режиме, а именно – в режиме обычной диффузии в полимере и в баллистическом режиме в областях вблизи УНТ. С помощью этой модели было продемонстрировано, что режим аномального переноса в таких системах получается естественным образом и не требует каких-либо дополнительных априорных предположений, связанных с пространственным и/или временным типом распределений частицы. Кроме того, было показано, что результирующий режим переноса частиц газа зависит не только от доли УНТ в матрице полимера, но и от скорости переноса частиц в областях вблизи УНТ.

С помощью аналогичной одномерной модели переноса частиц было установлено, что при движении частиц газа в диффузионно-баллистическом режиме, наличие УНТ в полимере приводит к отклонению распределения плотности вероятности от распределения Гаусса. Таким образом, предложенная в диссертации транспортная модель дает детальное объяснение механизма возникновения аномального переноса в полимерных композитах с внедренными УНТ.

Для электрического транспорта на основе первопринципных расчетов была построена многомасштабная модель, позволяющая рассчитывать проводимость полимерных нанокомпозитных материалов с УНТ. С помощью данной модели было установлено, что из всех геометрических параметров композита угол между осями УНТ сильнее всего влияет на проводимость контактов между УНТ, заполненных полимером.

## **Теоретическая и практическая значимость**

Предложенная в диссертационном исследовании модель транспорта газов в полимерных мембранах с УНТ объясняет механизм возникновения аномального транспорта и пороговый эффект увеличения коэффициентов диффузии и проницаемости при увеличении объемной доли УНТ в системе. Подход имеет высокую теоретическую значимость, поскольку представленные результаты были получены двумя различными способами – с помощью модифицированной модели случайных блужданий в непрерывном времени и аналитическими методами.

Многоуровневая модель электрического транспорта, предложенная в этом диссертационном исследовании, позволяет вычислять проводимость полимерных композитов с различными плотностями УНТ. Разработанный подход может быть использован для расчета транспортных характеристик произвольных базовых полимеров с различной геометрией контактов УНТ. Полученные в работе результаты попадают в диапазон реально наблюдаемых экспериментальных значений, а также хорошо согласуются с представленными в литературе данными, что свидетельствует о высокой практической значимости работы.

## **Содержание и структура работы**

Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Работа изложена на 145 страницах, содержит 49 рисунков и 8 таблиц. Список литературы содержит 164 наименования.

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируются цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость представляемой работы.

В **первой** главе представлен подробный литературный обзор по теме газовой диффузии в полимерных мембранах с углеродными нанотрубками. Анализ представленных работ показал, что несмотря на то, что отдельные вопросы транспорта уже рассматривались ранее, универсальная модель транспорта газов в полимерных композитах до сих пор не разработана. В первой части главы представлен обзор физических особенностей, возникающих в результате переноса частиц газа в гетерогенных средах, а во второй части – обзор математических методов и методик моделирования для процессов переноса частиц. Проведенный соискателем анализ

выполнен на достаточно высоком уровне, необходимость разработки транспортной модели хорошо обоснована.

Во **второй** главе представлены результаты исследования транспорта газа в полимерных мембранах с УНТ. Глава разбита на три части: в первой части рассмотрены вопросы, связанные с методами моделирования структуры неупорядоченных систем, полученные результаты моделирования используются как входные данные для следующего шага. Во второй части методом Монте-Карло реализована двумерная модель переноса газов. И, наконец, в третьей части результаты для аналогичной одномерной модели получены при помощи аналитических методов. В каждой части подробно изложены методики моделирования, а в конце главы приведены основные выводы и изложен краткий анализ полученных результатов.

В **третьей** главе рассмотрена задача электрического транспорта в полимерных композитах с УНТ. Предложенная в диссертации модель позволяет вычислять электрическую проводимость таких систем. Моделирование проводимости было осуществлено в рамках многомасштабного подхода для полиимида R-BAPB с одностенными УНТ. Подход включает в себя три этапа: на первом – выполняется моделирование методом молекулярной динамики зависящих от времени флуктуирующих атомных конфигураций контактов УНТ, заполненных полимером. На втором шаге эти данные используются в качестве входных для первопринципных микроскопических расчетов контактных сопротивлений между УНТ с использованием метода квантового переноса, основанного на использовании функции Грина. На третьем шаге полученные контактные сопротивления используются в качестве входных данных для перколяционной модели для расчета макроскопической проводимости полимерного композита с УНТ.

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

В целом диссертационная работа может быть охарактеризована как самостоятельное законченное научное исследование процессов переноса в полимерных нанокompозитах с УНТ. Наиболее значимыми являются следующие результаты: наглядное объяснение механизма возникновения аномальной диффузии газов в системах полимер-УНТ,

построение многомасштабной модели, позволяющей с количественной точностью предсказывать электрическую проводимость полимер-УНТ композитов.

### **Замечания**

1. При изучении диффузии в нанокompозитных материалах априори предполагалось, что на границе УНТ-полимер формируется «обедненный» слой, вдоль которого реализуется баллистический режим переноса. Однако, наличие или отсутствие такого слоя зависит от характера взаимодействия полимера с УНТ (адсорбция полимерных цепей на УНТ или отталкивание их от поверхности), а также от того факта, стабилизируются ли УНТ полимером/ПАВ-ом при приготовлении материала или нет. Уверен, что можно получать разные материалы, которые могут иметь, а могут и не иметь баллистического режима переноса. Обсуждение этого вопроса, а также расчет диффузии в режиме отсутствия обедненного слоя были бы крайне полезными.
2. Известно, что при определенной концентрации УНТ могут формировать жидкокристаллическую (ЖК) структуру и степень ориентационного упорядочения (а значит и проницаемость материала) «самонастраивается», а не задается извне. Было бы очень полезным обсудить это явление, а также пояснить соответствуют ли рассмотренные концентрации УНТ ЖК или изотропной фазе.
3. Во второй главе в одномерной задаче переноса не учтены области трансфера частиц вблизи УНТ, в отличие от двумерной задачи.

### **Заключение**

Вышеизложенные замечания не ставят под сомнение основные результаты и выводы диссертационной работы и не снижают общую положительную оценку работы. Диссертация Калашниковой П.А. является завершенным научным исследованием, выполненном на высоком научном уровне. Автореферат и публикации автора правильно и в полном объеме отражают содержание диссертации, ее основные положения и выводы.

Диссертационная работа соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), предъявляемым к диссертационным работам. Калашникова П.А. заслуживает присуждения ученой

степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. - Физика конденсированного состояния.

Диссертация рассмотрена, а отзыв обсужден и одобрен после доклада соискателя на заседании кафедры физики полимеров и кристаллов Физического факультета МГУ 22.12.2021 (протокол № 60).

Профессор кафедры физики полимеров и кристаллов  
Физического факультета МГУ,  
Доктор физико-математических наук



И.И. Потёмкин

Отзыв составил: Потёмкин Игорь Иванович, профессор Физического факультета МГУ, доктор физико-математических наук, профессор РАН;  
тел.: (495) 939-40-13; адрес электронной почты: igor@polly.phys.msu.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова).

Адрес: Москва, 119991, Ленинские горы, 1.