

ОТЗЫВ

научного консультанта д. ф.-м.н., профессора Запороцковой Ирины Владимировны о диссертационной работе Элбакян Лусине Самвеловны на тему «Полимерные нанокompозиты на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона, допированные углеродными нанотрубками: теоретические расчеты, получение и свойства», представленной на соискателя ученой степени доктора технических наук по специальности

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

Диссертация Элбакян Л.С. «Полимерные нанокompозиты на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона, допированные углеродными нанотрубками: теоретические расчеты, получение и свойства» посвящена актуальным исследованиям, связанным с изучением в области полимерных нанокompозитов, модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ).

В работе проведены квантово-химические расчеты процесса адсорбционного взаимодействия выбранных полимеров с углеродными нанотрубками различных типов, диаметров и слойности. Кроме того, исследование направлено на поиск оптимальных составов и технологии получения нанокompозитов с заданными свойствами, что важно для получения новых материалов с улучшенными характеристиками.

Для понимания взаимного расположения компонентов в системах «Полимер – УНТ» при компьютерном моделировании соискателем созданы модели и подобраны наиболее оптимальные функционалы и базисные наборы для теоретических исследований в рамках теории функционала плотности выбранных модифицированных нанотрубками полимерных систем на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона. Доказана адсорбционная активность структурных единиц, а также фрагментов полимеров полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт и поливинилпирролидон.

Соискателем изучены и проанализированы особенности электронно-энергетического строения полимерных нанокompозитов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, допированных углеродными однослойными или двуслойными нанотрубками. Установлено, что ширина запрещенной зоны ΔE_g адсорбционных комплексов позволяет отнести созданный нанокompозит к полупроводникам, что позволяет прогнозировать создание новых композитных полимерных материалов с задаваемыми заказчиком варьируемыми значениями ширины запрещенной щели.

Соискателем выполнен анализ карт электростатических потенциалов, а также зарядового распределения в рассмотренных системах, который обнаружил перераспределения электронной плотности, при котором положительный заряд преимущественно скапливается на атоме углерода нанотрубки, а отрицательный – на атоме кислорода фрагмента полимера, что приводит к возникновению дополнительного кулоновского взаимодействия; таким образом, механизм взаимодействия компонентов полимерных композитов для всех выбранных полимерных матриц и всех типов и диаметров нанотрубок может быть объяснен совместным действием сорбционного и слабого кулоновского взаимодействия.

Соискателем разработан и апробирован способ получения композиционных полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона допированием углеродными нанотрубками, заключающийся в предварительном диспергировании УНТ в заранее выбранном растворителе с помощью ультразвуковой ванны. Способ получения композитов для каждого полимера был подобран в зависимости от его вида (порошкообразный или гранулированный) и условий полимеризации (при комнатной температуре с помощью суспензионной жидкости, при высоких температурах с использованием экструдера или нагреванием).

Также выполнены экспериментальные исследования наиболее значимых прочностных характеристик полиметилметакрилата (микротвердости, предельно допустимой нагрузки), полипропилена (коэффициент пластической деформации, предел прочности при растяжении), поливинилового спирта (предел прочности при растяжении, модуль Юнга, относительное удлинение) до и после введения углеродных нанотрубок с использованием прибора для измерения твердости по методу Роквелла и универсальной испытательной машины РЭМ-50. Установлено, что ПММА, модифицированный углеродными нанотрубками в количестве 0,05 мас.%, и ПП, модифицированный углеродными нанотрубками в количестве 0,4 мас.%, существенно превосходят полимеры без добавления УНТ по исследуемым характеристикам, а именно при модифицировании ПММА максимально допустимая нагрузка увеличилась на 9,3 кН, разрушающее напряжение при сжатии – на 0,005 МПа, твердость – почти в 2 раза; при модифицировании ПП максимально допустимая нагрузка увеличилась на 0,5 кН, коэффициент пластической деформации - на 7 % и предел прочности при растяжении – на 0,003 кН/мм². Таким образом, проведенные экспериментальные

исследования механических свойств полученных нанокompозитных материалов показали, что предложенная модификация полимерных материалов углеродными нанотрубками приводит к улучшению физико-механических свойств полимеров даже при малых концентрациях углеродных нанотрубок (в пределах 0,01 - 0,05 мас.% для полиметилметакрилата и в пределах 0,1-0,4 мас.% для полипропилена).

Выполнены экспериментальные исследования адгезионных свойств клеев для 3D печати на основе поливинилпирролидона до и после введения углеродных нанотрубок. Установлено, что адгезив, имеющий состав ПВП-УНТ (0,12мас.%УНТ) позволяет использовать нейлоновые филаменты даже на принтерах с открытой камерой при сравнительно низкой (для нейлона) температуре стола. Данный результат существенно расширяет область применения разработанных клеев в качестве специализированных адгезивов для печати труднофиксируемыми термопластами, особенно на оборудовании начального и среднего уровня, не оснащенном системой термостатирования камеры.

Экспериментально определена ширина запрещенной зоны нанокompозитного материала «полиметилметакрилат - УНТ» с помощью кривой зависимости температуры от напряжения при постоянном токе. Изучена температурная зависимость электропроводности или сопротивления полупроводников, которая лежит в основе одной из распространенных методик определения ширины запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны составила $\sim 0,406$ эВ, что хорошо согласуется с полученным значением этой величины из выполненных теоретических расчетов ($\Delta E_g = 0,421$ эВ), подтверждая корректность выполненного моделирования и доказывая возможность создания стабильного композитного материала «полиметилметакрилат – УНТ», обладающего свойствами узкозонного полупроводника.

Разработанная и апробированная в ходе исследования комплексная методология, основанная на анализе полимерных нанокompозитов на базе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона, модифицированных углеродными нанотрубками, представляет собой универсальный инструмент прогнозирования свойств и оптимизации рецептур широкого круга аналогичных систем.

Практическая значимость полученных результатов выходит за рамки фундаментального изучения структуры и свойств. Так, биосовместимость поливинилового спирта и поливинилпирролидона в сочетании с проводящими характеристиками соответствующих нанокompозитов

открывает возможности для создания биосенсоров нового поколения, предназначенных для детекции биомолекул в диагностических целях, гибких и биосовместимых электронных устройств, интегрируемых с биологическими системами.

Кроме того, возможность варьирования состава и свойств исследованных нанокомпозитов позволяет рассматривать их как перспективную основу для высокопрочных функциональных материалов с управляемыми электрофизическими характеристиками. Это открывает широкие горизонты для их применения в биомедицине, гибкой электронике, регенеративной медицине, тканевой инженерии и аддитивных технологиях (включая 3D-печать).

Теоретическая значимость работы заключается в развитии фундаментальных представлений о физико-химических механизмах формирования структуры и функциональных свойств полимерных нанокомпозитов на основе полимерных матриц, допированных углеродными нанотрубками, путем анализа результатов квантово-химических расчетов и экспериментально верифицированных обобщенных закономерностей влияния малых добавок наночастиц (от 0,05% до 0,2%) на электрофизические и механические характеристики полимеров (ПММА, ПП, ПВХ, ПВП) с учетом технологических параметров их получения, а также в создании теоретической модели и методологии прогнозируемого управления эксплуатационными свойствами нанокомпозитов на стадии проектирования их состава и технологической схемы получения.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Разработаны и апробированы методики получения полимерных нанокомпозитов на основе ПММА, ПП, ПВХ и ПВП, модифицированных малыми добавками одно- и многослойных углеродных нанотрубок (0,01–0,2 мас.%), с использованием трех технологических маршрутов (суспензионная полимеризация при комнатной температуре, экструзионное смешение в расплаве, термостатирование), адаптированных для порошкообразного и гранулированного полимерного сырья, что позволяет получать композиты с равномерным распределением наночастиц и воспроизводимыми свойствами.

2. Экспериментально подтверждена возможность направленного повышения механических характеристик полимерных материалов при введении одно- и многослойных УНТ: для ПММА (0,05 мас.% УНТ) максимальная нагрузка увеличена на 9,3 кН, твердость — почти в 2 раза; для ПП (0,2 мас.% УНТ) предел прочности при растяжении повышен на 0,003 кН/мм², коэффициент пластической деформации — на 7%; для ПВХ (0,05

мас.% УНТ) предел прочности при растяжении увеличен более чем в 2 раза, модуль Юнга — с 18,04 до 39,37 МПа.

3. Разработан и апробирован клеевой состав на основе ПВП–УНТ для 3D-печати, обеспечивающий надежную фиксацию нейлоновых филаментов при температуре стола 70°C на оборудовании без термостатирования камеры, что существенно расширяет область применения аддитивных технологий для труднофиксируемых термопластов на принтерах начального и среднего уровня.

4. Созданы полимерные нанокомпозиты с управляемыми полупроводниковыми свойствами: экспериментально подтверждено, что модификация ПММА одно- и многослойными углеродными нанотрубками приводит к формированию узкозонного полупроводника с шириной запрещенной зоны ~0,406 эВ, что позволяет использовать такие материалы в качестве функциональных компонентов гибкой электроники и сенсорных систем.

5. Разработана и апробирована комплексная методология прогнозируемого управления структурой и свойствами полимерных нанокомпозитов с УНТ, включающая теоретические (квантово-химическое моделирование) и экспериментальные подходы к выбору полимерной матрицы, концентрации наполнителя, вида сырья и технологического маршрута для достижения заданных эксплуатационных параметров; методология может быть рекомендована в качестве универсального инструмента для оптимизации составов и прогнозирования свойств других полимерных нанокомпозитных систем.

6. Обоснованы перспективные области применения разработанных нанокомпозитов: биосовместимые материалы на основе ПВС–УНТ и ПВП–УНТ для биосенсоров регенеративной медицины и тканевой инженерии; проводящие полимеры для создания гибких и биосовместимых электронных устройств; высокопрочные функциональные материалы на основе ПММА–УНТ и ПП–УНТ для конструкционных элементов оптических устройств, антистатических покрытий и упаковочных материалов с улучшенными прочностными характеристиками.

Данной проблемой Элбакян Л.С. начала заниматься после окончания обучения в Волгоградском государственном университете, с момента поступления в аспирантуру. За эти годы Элбакян Л.С. смогла широко раскрыть тему своего исследования. Об интересе к результатам ее работы со стороны научного сообщества свидетельствуют отечественные и зарубежные

публикации соискателя в высокорейтинговых журналах с высоким импакт-фактором, качественные выступления на многочисленных международных и всероссийских конференциях. По результатам диссертации опубликованы 53 научных работ, в том числе 14 статей в журналах, индексируемых в SCOPUS и 4 Web of Science, 7 статьи в журнале, рекомендованных ВАК РФ, 2 ноу-хау, 1 база данных, 2 учебных и учебно-методических пособия, 1 монография. Победитель Всероссийского конкурса У.М.Н.И.К. 2013-2014 гг., победитель конкурса для студентов, магистрантов и аспирантов 2013-2014 учебного года фонда целевого капитала «Образование и наука ЮФО», обладатель пакета социальной поддержки молодых ученых ВолГУ (2016).

Материалы работы включены в отчет по следующим проектам и грантам: Государственное задание "Компьютерное моделирование структуры и исследование динамических свойств 0-размерных наноструктур" 2010-2014; ФЦП «Исследование строения, физико-химических и динамических свойств композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов, в том числе биосовместимых полимерных материалов для медицинских нужд» 2012-2013; РФФИ региональный "Разработка научных основ перспективных технологий на основе введения углеродных нанотрубок, улучшающих эксплуатационные характеристики созданных новых материалов: улучшение характеристик горюче-смазочного материала путем введения углеродных нанотрубок" 2015-2016; РФФИ региональный "Радиопоглощающие композиционные материалы на основе полимерных матриц с введенными ферромагнитными наночастицами и углеродными нанотрубками" 2019; Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ "Исследование физических свойств композитных наноматериалов, в том числе их взаимодействие с электромагнитным излучением, для обеспечения защиты информации" (FZUU-2023-001, 2023-2025).

Все результаты, изложенные в диссертации, получены непосредственно автором. Разработка моделей нанотрубок, подбор оптимального расчетного метода (функционала, базисного набора), моделирование процессов адсорбционного взаимодействия выбранных комплексов, а также создание технологии получения композитных материалов и проведение их экспериментальных исследований выполнены автором лично. Формулировка выводов о результатах сорбционного поверхностного взаимодействия нанотрубок с фрагментами полимеров (полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидон) и электронно-энергетического строения создаваемых нанокомпозитных систем

обсуждались с научным консультантом. Для систематизации и сравнительного анализа адсорбционного взаимодействия и особенностей электронно-энергетического строения комплексов «Полимер-УНТ» были использованы результаты, полученные в ряде совместных работ с соавторами.

Элбакян Л.С. является сложившимся научным исследователем, способным генерировать и реализовывать научные идеи, вести самостоятельные научные исследования, получать, анализировать и описывать научные результаты.

Считаю, что Элбакян Лусине Самвеловна достойна степени доктора технических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы.

Научный консультант:

Профессор, доктор физико-математических наук
по специальности 05.27.01 – твердотельная
электроника, радиоэлектронные компоненты,
микро-нанoeлектроника и приборы на квантовых
эффектах, профессор ФГАОУ ВО
«Волгоградский государственный университет»
Адрес: 400062, Волгоградская область, г.
Волгоград, просп. Университетский, д.100
тел.: +7(960)895-31-81
e-mail: irinazaporotskova@gmail.com

Ирина Владимировна
Запороцкова
2.09.2026

Подпись И.В. Запороцковой удостоверяю

Ученый секретарь ФГАОУ ВО ВолГУ
К.Э.Н.



Лисовская Надежда
Владимировна