

## Отзыв

официального оппонента, доктора физико-математических наук  
Добровольской Ирины Петровны  
на диссертацию Степашкиной Анны Сергеевны «**Разработка методов  
исследования и моделирование электро- и теплопроводящих свойств  
пленочных и волокнистых композиционных материалов**»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по  
специальности 05.19.01 – **Материаловедение производств текстильной и  
лёгкой промышленности**

Борьба с накоплением статического заряда является актуальной задачей в целом ряде производств от угледобывающей до фармакологической промышленности. Наиболее стабильным и долгосрочным методом борьбы со статическим электричеством является создание композиционных материалов путём введения в полимерную матрицу электропроводящих наполнителей, среди которых наиболее распространенными являются углеродные наполнители. Однако работ, посвященных изучению эксплуатационных свойств антистатических композиционных материалов очень мало.

Другой особенностью полимерных материалов является низкий коэффициент теплопроводности. Одной из важнейших проблем, с которой сталкиваются в микроэлектронике, является отвод тепла. Несоблюдение рекомендуемого температурного режима может приводить к сокращению времени эксплуатации прибора.

Наиболее распространенным и экономически выгодным способом отведения избыточного тепла от светодиодов и микросхем является его передача на печатную плату, подложку или другие конструктивные элементы электронного устройства

**Потому цель работы - разработка методов исследования и моделирование электропроводящих и теплопроводящих свойств плёночных и волокнистых композитных материалов, состоящих из термопластичной полимерной матрицы и углеродных наполнителей и обладающих антистатическими, экранирующими и теплоотводящими свойствами является актуальной**

Важной задачей современного материаловедения является разработка адекватных моделей, позволяющих описать процессы электро- и теплопереноса в композиционных материалах. Такие исследования имеют

большую практическую значимость, позволяют прогнозировать свойства материала от типа наполнителя, времени и условий эксплуатации. Работ, посвященных исследованию электропроводящих свойств в широком диапазоне температур для КМ на основе полипропиленовой матрицы достаточно мало.

**Научная новизна** работы состоит в разработке модели, позволяющей прогнозировать пороговые значения концентраций углеродных наполнителей, выявлении температурных областей для исследуемых ПКМ, в которых температурная зависимость удельного электрического сопротивления имеет различный характер, разработке метода моделирования и прогнозирования коэффициента теплопроводности КМ, полученных на основе ПП матрицы и углеродных наполнителей.

**Практическая значимость** работы состоит в получении плёночных и волокнистых материалов на основе ПП матрицы и углеродных наполнителей, обладающих антистатическими, экранирующими и теплоотводящими свойствами, определении диапазонов концентраций углеродных наполнителей, при которых удельное сопротивление меняется на несколько десятичных порядков, разработке метода изучения электропроводящих свойств пленочных и волокнистых КМ при их деформировании, разработке метода изучения теплопроводящих свойств плёночных и волокнистых КМ, основанного на балансе термических сопротивлений; – выявлении влияния температурных воздействий на электро- и теплопроводность КМ на основе ПП матрицы и углеродных наполнителей – выявлении влияния растягивающих напряжений (деформаций) на электропроводность ПКМ; – разработке рекомендаций по хранению и использованию разработанных КМ.

**Первая глава** диссертации посвящена обзору литературы по теме диссертации. В ней подробно проанализированы основные результаты исследований, по электро- и теплофизическим свойствам полипропилена, композиционным материалов на его основе. Рассмотрены основные варианты описания электропроводности КМ – статистическая модель, термодинамическая, геометрическая, структурно-ориентированная.

Расчет теплофизических свойств веществ, смесей, КМ производится с помощью формул, полученных на основе физических моделей, термодинамики и теории теплопереноса, либо путем аппроксимации опытных данных

Необходимо отметить, что автором диссертации не уделено внимания работам проф. Р.М. Левита, который внес большой вклад в развитие

углеродных волокон и исследование свойств электропроводящих композиционных материалов на их основе.

При описании структуры технического углерода и углеродных нанотрубок в диссертации используется термин «деградированная графитовая структура», что не вполне точно. Для описания несовершенных, дефектных углеродных кристаллитов, формирующихся при температурах ниже 1200 - 1500 °С, в литературе используется термин «турбостратная углеродная структура».

Проведен сравнительный анализ основных моделей электропроводности композиционных материалов от первых, описывающих пороговое поведение проводимости с точки зрения теории перколяции (работы С. Киркпатрика, Б.И. Шкловского, А.Л. Эфроса), термодинамические модели, основными параметрами которых являются поверхностное натяжение на границе раздела фаз и поверхностная энергия. Теория, которую используют для количественного описания пороговых явлений, это теория эффективной среды (ТЭС). Предполагается, что проводимость эффективной среды равна эффективной проводимости смеси, во-вторых, что отличие проводимости эффективной среды от проводимости матрицы полностью описывает влияние оставшихся включений на рассматриваемый объект.

Проведен обзор литературы по влиянию температуры на величину электропроводности композита. Методы описания теплопроводящих свойств композиционных материалов.

Описанию методов исследования электропроводящих и тепловых свойств композиционных материалов посвящена глава 2. Даны подробные характеристики исходных материалов, которые использовались в работе для получения композиционных материалов, описаны методы и оборудование для получения композитов и исследования их свойств.

Достоинством работы является разработанный автором диссертации метод измерения зависимости удельного электрического сопротивления  $\rho$  от растягивающего напряжения  $\sigma$  (деформации  $\epsilon$ ) для пленочных и волокнистых материалов,

В главе 3 представлены экспериментальные результаты по исследованию электропроводящих свойств, полученных КМ ПП/ТУ и ПП/УНВ: рассмотрено влияние типа углеродного наполнителя (ТУ и УНВ) и его концентрации на электрическое сопротивление КМ на основе ПП матрицы, получены температурные зависимости удельного электрического сопротивления в диапазоне температур  $T = 80 \div 373$  К, изучено влияние растягивающих напряжений на электропроводящие свойства. Проведенные

исследования позволяют сделать вывод о стабильности антистатических и экранирующих свойств при длительном хранении материала в различных условиях. Приведены результаты моделирования и теоретического описания электропроводности в КМ.

Работ, посвященных исследованию электропроводящих свойств в широком диапазоне температур для КМ на основе полипропиленовой матрицы достаточно мало. Кроме того, интересно влияние механических воздействий на электропроводящие свойства КМ. Такие исследования имеют большую практическую значимость.

Различие порогового значения сопротивления для блочных и пленочных образцов автор объясняет различием в технологии получения образцов разной геометрии. Блочные образцы получают быстрым охлаждением расплава в пресс-форме, пленочные – вытягиванием расплава из щельевой фильеры. Такое **объяснение представляется не убедительным**. Существенные различия в величинах сопротивления обусловлены структурными особенностями блочных и вытянутых пленочных образцов, их надмолекулярной структурой, ориентацией макромолекул.

Зависимость удельного электрического сопротивления от массовой доли наполнителя в КМ ПП/УНВ также имеет пороговый характер, однако по сравнению с ТУ меньшее содержание УНВ приводит к заметному снижению сопротивления  $\rho$  КМ.

В диссертационной работе проведено сопоставление полученных экспериментальных данных с расчетами, выполненными в рамках модели эффективной среды, модели Бруггемана и классической теории перколяции. Показано, что перколяционная модель с достаточно высокой точностью описывает процесс электропроводности выше и ниже порога перколяции.

В работе была решена плоскостная и объемная задача для пленочных и блочных образцов КМ ПП/ТУ, методом Монте-Карло. Для решения такой задачи была написана программа на языке C++ с использованием графической библиотеки OpenGL. По результатам моделирования получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Аналогичное компьютерное моделирование было реализовано и для пленочных образцов. Вводилось еще одно допущение: пленки при моделировании рассматривались как двумерные образцы, таким образом объем, размерностью 100, разбивался на квадраты. Также рассматривалось три варианта возможности возникновения электрического контакта между квадратами: при соприкосновении квадратов сторонами, результат моделирования: массовая доля наполнителя 57%, при соприкосновении квадратов сторонами и вершинами, результат моделирования: массовая доля

наполнителя 25%, при соприкосновении квадратов сторонами и вершинами, а также через диэлектрическую прослойку в один квадрат, результат моделирования: массовая доля наполнителя 12%. В последнем случае массовая доля наполнителя ТУ составляла 12 %, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (порог протекания в пленочных образцах: 13-17%).

Сопоставление различных моделей строения блочного и пленочного электропроводящего композиционного материала проведено впервые и **несомненно является достоинством работы.**

Хочется надеется, что при продолжении работы расчеты будут проведены не только для изометричных (технический углерод), но и для анизодиаметричных частиц (волокна, нанотрубки).

Были исследованы **зависимости удельного электрического сопротивления** от температуры для блочных и пленочных образцов КМ вблизи и выше порога протекания, поскольку такие материалы наиболее интересны при эксплуатации в качестве антистатиков и проводников. На основе сопоставления экспериментальных вольтамперных характеристик, полученных при разных температурах и с результатами модельных расчетов, предложена модель переноса заряда от одной проводящей частицы к другой за счет электрон-фононного взаимодействия.

Помимо тепловых воздействий в процессе эксплуатации текстильные КМ могут подвергаться механическим воздействиям деформации таким, как растяжение. Пленки и волокна подвергались растяжению с одновременным измерением удельного электрического сопротивления. Показано, что пленочные КМ ПП/ТУ и ПП/УНВ теряют свои антистатические свойства в диапазоне механических напряжений  $\sigma = 23 \div 27$  МПа, что составляет  $\approx 80-90\%$  от значения разрывного механического напряжения.

Увеличение удельного электрического сопротивления связано с тем, что при растяжении нарушается структура перколяционного кластера, что вдет к изменению ширины и высоты энергетического барьера, через который электрон совершает скачок.

Также исследовалось многократное растяжение пленочных и волокнистых КМ. После циклического нагружения (50 циклов) механическими напряжениями, не превышающими значения механического напряжения  $0,3\sigma_p$ , значение удельного электрического сопротивления в отсутствие механических воздействий изменилось незначительно.

Показано, что при **длительном хранении (5 лет)** значение удельного электрического сопротивления полученных КМ увеличивается, однако антистатические и экранирующие свойства сохраняются.

**Глава 4** посвящена исследованию теплопроводящих свойств композиционных материалов на основе полипропиленовой матрицы и углеродных наполнителей.

Повысить коэффициент теплопроводности в данной работе удалось путем введения в полипропиленовую матрицу углеродных наполнителей. В данной главе представлены экспериментальные зависимости коэффициента теплопроводности от температуры и массовой доли наполнителя для волокнистых, пленочных и блочных материалов.

Название раздела 12 (Глава 4) «Исследование поведения удельного электрического сопротивления в композитных материалах на основе полипропиленовой матрицы и углеродных наполнителей» -крайне неудачное. Существуют много подходов, позволяющих описать теплопроводность КМ на основе эмпирических данных. Показано, что экспериментальные зависимости коэффициента теплопроводности от массовой доли наполнителя при различных значениях температур имеют одинаковый характер. В работе рассмотрены различные существующие теории и модели для описания зависимости коэффициента теплопроводности от объемной доли наполнителя технического углерода при температуре 20°C.

Самый простой класс моделей: правило смешения. Модель была рассмотрена для двухкомпонентной системы без учета и с учетом переходного слоя между частицами наполнителя и матрицы. Зависимость коэффициента теплопроводности от массовой доли наполнителя рассматривалась также в рамках теории обобщенной проводимости с точки зрения матричной, модели Максвелла, модели Максвелла-Бургера-Эйкена и модели Оделевского

Анализ показал, что ни один из вышеперечисленных подходов не подходит для описания процесса теплопроводности в образцах КМ ПП/УНВ. Это связано с тем, что УНВ характеризуются структурой анизотропией и упорядоченностью, за счет чего значение коэффициента теплопроводности УНВ на четыре порядка превышает значение коэффициента теплопроводности ПП и ТУ. Более того, длина свободного пробега фонона в УНВ на порядок больше длины свободного пробега фонона в ТУ и ПП, за счет чего структуру ПП/УНВ нельзя считать однородной смесью в отличие от КМ ПП/ТУ.

Следует отметить хорошее знание диссертанткой современных физических теорий переноса свободное владение математическим аппаратом, описывающим явления переноса и его использование для модельных расчетов. В результате чего построена модель, позволяющая описать процесс теплопереноса в КМ с резко различающимися теплопроводящими

свойствами компонентов, учитывающая характеристики материалов такие, как плотность, теплоемкость, коэффициент теплопроводности, скорость распространения теплового потока в материале. Решение задачи многоканальной проводимости дает хорошее согласие с экспериментальными результатами.

Считаю, что диссертационная работа Степашкиной Анны Сергеевны на тему "Разработка методов исследования и моделирование электро- и теплопроводящих свойств пленочных и волокнистых композитных материалов» является законченной научной квалификационной работой, в которой на основании разработанных методов изучения тепло- и электропроводящих свойств плёночных и волокнистых композиционных материалов, а также проведённых экспериментальных исследований этих материалов, автором предложено решение научной задачи по моделированию и прогнозированию тепло- и электропроводящих свойств композиционных плёночных и волокнистых материалов, имеющей существенное значение для оценки свойств волокнистых и плёночных материалов, востребованных текстильной промышленностью.

В целом работа удовлетворяет требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней" ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор – Степашкина Анна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.19.01 - материаловедение производств текстильной и легкой промышленности.

Доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки ИВС РАН

Добровольская И.П.

Подпись Добровольской И.П. удостоверяю,  
ученый секретарь ИВС РАН,

199004, Санкт—Петербург, В.О., Большой пр., д.31  
(812) 323—74—07  
Zair2@mail.ru

канд. физ.мат. наук, Долотова Н.А.