

## ОТЗЫВ

официального оппонента Морозова Александра Николаевича

на диссертационную работу

Лозицкой Анастасии Валерьевны

«Графитсодержащие эластичные полимерные композиты с высокой тензочувствительностью»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов»

### **Актуальность темы исследования**

Бурное развитие роботизации производственных процессов и совершенствование систем жизнеобеспечения людей вызывает необходимость разработки и использования «умных» материалов способных передавать информацию о движениях и механических напряжениях искусственному интеллекту. Одним из востребованных видов «умных» материалов являются гибкие эластичные электропроводящие композиты для изготовления датчиков деформации и механических нагрузок, применяемых в медицине и робототехнике для мониторинга движения человека и исполнительных механизмов машин.

Разработка новых электропроводящих эластичных композитов для датчиков движения на основе отечественных полимеров и минеральных компонентов является своевременным и актуальным исследованием, направленным на развития высоких технологий и создание технологического суверенитета в Российской Федерации.

### **Цель работы**

Разработка технологии графитсодержащих эластичных полимерных композитов с высокой тензочувствительностью и малым гистерезисом электросопротивления для индикации и измерения циклической деформации и механического напряжения.



## **Структура и объем работ**

Диссертационная работа изложена на 149 страницах печатного текста, состоит из введения, 3 глав, заключения и 181 наименований литературных источников. Диссертация содержит 55 рисунков и 14 таблиц. В диссертации имеется 8 Приложений, в которых приведены: диаграммы растяжения и сокращения пленок и резины, диаграмма ДСК анализа суспензии графита, рельеф поверхности эластичной пленки до и после циклической деформации в воздушной среде, ИК-спектр сополимера стирола с бутадиеном и изопреном в аэрозоле, АКТ внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс, АКТ об использовании результатов кандидатской диссертационной работы в ООО «HD RUS».

**Во введении** автор определяет актуальность, цель и задачи поставленного исследования, представлены научная новизна и практическая значимость результатов исследований, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**В главе 1** описан обзор отечественной и зарубежной литературы, применяемые технические средства и способы изготовления электропроводящих эластичных композитов. Проведен анализ патентов по технологии полимерных материалов и средств, использующихся в изготовлении датчиков деформации, тензодатчиков различного назначения. Рассмотрен механизм и приведены значения электропроводности полимерных композитов с наполнителями различной химической природы, кристаллической структуры, размерами и формой частиц.

**В главе 2** описаны объекты исследования, свойства полимерных материалов и промышленных марок дисперсий электропроводящих ингредиентов, характеристика растворов высокомолекулярных соединений применяемых для обработки тканей и пленок перед нанесением различных дисперсий графита и углеродных нанотрубок. Подробно представлены методики подготовки полимерных пленок к нанесению на них дисперсий электропроводящих



ингредиентов и конструкция специально разработанного лабораторного оборудования для трафаретной печати тензорезисторов на эластичных материалах.

**В главе 3** изложены результаты по разработке различных способов изготовления и исследования свойств электропроводящих полимерных композитов на основе эластичных полипропиленовых пленок и тканей, отличающихся макроструктурой и химическим составом нитей. Представлены новые экспериментальные данные о микроструктуре и электромеханических свойствах волокнистых и пленочных слоистых композитов, содержащих графит. Описано влияние температуры и влажности воздуха на свойства датчиков деформации из электропроводящих полимерных композитов, изготовленных по оригинальной запатентованной соискателем технологии.

Рецензируемую работу отличает тщательность экспериментального выполнения, а также тот факт, что автор старается объяснить, обнаруженные им электромеханические эффекты при циклической деформации композитов.

Диссертант, безусловно, обладает хорошей квалификацией технолога и материаловеда. В работе прослеживается продуманный творческий подход к экспериментальному исследованию и моделированию свойств полимерных композитов.

**Научная новизна** рецензируемой работы заключается в следующем:

1. Впервые показано, что сочетание структурирования поверхности эластичных пленок полипропилена предварительной циклической деформацией на воздухе с напылением суспензии графита позволяет получить электропроводящий композит с высокой тензочувствительностью и минимальным гистерезисом электросопротивления.

2. Разработан алгоритм изготовления гибкого композита, заключающийся в предварительной циклической деформации эластичной пленки полипропилена в воздушной среде, растяжении пленки перед нанесением жидкой графитсодержащей дисперсии на полимерную пленку, находящуюся в напряженно деформированном состоянии, и самопроизвольном сокращении.



3. Впервые предложен новый параметр для объективной оценки изменения механической нагрузки в эластичных композитах – относительная тензочувствительность электропроводящего композита, определяемый как отношение нормированных изменений электрического сопротивления и изменений механического напряжения.

4. Разработана математическая модель функционирования полимерных композитов в качестве тензодатчиков на основе пленок в эластичном состоянии с пластичным электропроводящим покрытием, позволяющая на основании параметров удельной электропроводности пластичной дисперсии графита и модуля эластичности пленки количественно оценивать деформационную и тензочувствительность электропроводящих композитов.

#### **Практическая значимость**

В рецензируемой работе показана возможность получения электропроводящих композитов нанесением суспензий из различных углеродных частиц на пленочные и волокнистые материалы методом трафаретной печати или напылением аэрозоля на полиграфическом оборудовании, что обеспечивает высокую производительность технологии. В результате экспериментальных данных установлена высокая деформационная чувствительность и тензочувствительность электропроводящих композитов, выполненных напылением суспензии графита на ткани, трикотаж и эластичные полипропиленовые пленки.

В результате проведенных исследований автором было предложено и запатентовано многослойное устройство полимерных тензорезисторов, позволяющее регистрировать с высокой чувствительностью деформацию и механическое напряжение на коже и в одежде человека, оболочках движущихся деталей робототехники.

Основные результаты, полученные автором, представляют интерес для специалистов, работающих в области электроники, медицины и робототехники.



## **Достоверность полученных результатов**

Сформулированные в диссертационной работе научные положения и выводы опираются на представленные экспериментальные данные, полученные с применением необходимых физико-химических методов: гравиметрия, оптическая и атомно-силовая микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, циклические испытания усталости полимеров по ГОСТ Р 57143-2016, физико-механические испытания по ГОСТ 11262-80, ИК-спектроскопия, испытания на релаксацию напряжений по ГОСТ 26007-83. Исследования проведены в контролируемых и воспроизводимых условиях с использованием статистической обработки результатов, что не вызывает сомнений в их достоверности.

## **Апробация работы**

Основные положения и результаты работы докладывались автором на международной конференции 2020 IOP Conference Series Materials Science and Engineering, на международной конференции Journal of Physics Conference Series и на XXXII Всероссийской конференции "Математическое моделирование в естественных науках".

## **Публикации**

Основное содержание диссертации отражено в **13** печатных работах по теме диссертации, в том числе **7** работ в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, **5** работ опубликованы в статьях и материалах международных и Всероссийских конференций (две из которых проиндексированы в Scopus) и других изданиях, получен **1** патент РФ на изобретение.

## **Замечания и вопросы по диссертации**

1. В диссертационной работе присутствуют ошибки и некорректные формулировки. Например:

- стр.53, рис.11. На масштабной линейке микрофотографий с 1000 кратным увеличением указаны единицы измерений в нанометрах (нм).



Вероятно, что допущена ошибка и на изображении необходимо указать единицы измерений в микрометрах (мкм);

- стр. 58. Автор пишет «Прибор проводит оценку размера элементов вещества». Правильнее было бы использовать формулировку «Прибор позволяет определить размер частиц и их распределение по размерам»;

- на оси ординат всех графических зависимостей не указаны единицы измерения относительного изменения электрического сопротивления исследуемых материалов, которое, вероятно, представлено в процентах, хотя пересчет в проценты не отражен в формуле 13 (стр. 71), по которой осуществляли расчет данного параметра;

- на рисунках 43 – 45 и в их названиях отсутствуют обозначения представленных экспериментальных данных.

2. стр. 50. Автор указывает, что соотношение графита и политетрафторэтилена в сухом остатке суспензии определяли методом термогравиметрии. В качестве результатов исследований в диссертационной работе представлена термогравиметрическая кривая (стр. 51, рис. 8), на которой отмечена одна ступень потери массы в диапазоне температур 270 - 400°C в количестве 0,5891 мас.%. Далее автор диссертации из этих данных делает вывод, что сухой остаток суспензии содержит 34,47% фторопласта Ф-4 и 65,52% графита. Необходимо пояснить, каким образом из представленных данных ТГА было сделано данное заключение.

3. Автор применяет метод лазерной дифракции для оценки размера частиц различных углеродных материалов, используемых в своем исследовании (рис. 15, стр. 59). Так как результатом измерения данного метода является эквивалентный размер частиц, то он подходит для определения распределения частиц по размерам технического углерода и графита, имеющих форму близкую к сферической. В то же время выбор метода лазерной дифракции для оценки размера частиц углеродных нанотрубок (УНТ), форма которых сильно отличается от сферической, является ошибочным. Основными геометрическими характеристиками одностенных



УНТ является их диаметр и длина. В связи с этим представленные данные в диссертации по размеру частиц УНТ приведены ошибочно. Метод определения размера частиц с помощью лазерной дифракции относится к косвенным методам. В связи с этим для получения более достоверных данных о размере частиц следовало бы дополнительно выполнить анализ образцов методами прямого измерения размера частиц с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопий.

4. В диссертационной работе проведено исследование большого количество материалов, однако отсутствует обозначение получаемых экспериментальных образцов, что осложняет анализ экспериментальных данных. Автору следовало бы присвоить обозначения получаемым образцам.
5. В главе 2 представлено подробное описание принципа работы используемого в диссертационной работе научного оборудования, но отсутствует информация об основных параметрах проводимых исследований на данном оборудовании. В связи с этим автору следовало бы уделить больше внимания методической части диссертации в главе 2, а не описанию общедоступной и известной информации об оборудовании.
6. В диссертационной работе следовало бы представить сравнительный анализ свойств полученных образцов тензорезисторов с известными коммерческими образцами и известными литературными данными, полученными другими исследователями.
7. При обсуждении гистерезиса механических и электрических свойств полученных полимерных композитов автор отмечает наличие эффект тиксотропного размягчения полимера (эффекта Патрикеева-Маллинза) только для композитов на основе пленок эластичного полипропилена, но не приводит объяснения особенностей гистерезиса и причин его проявления на волокнистых композитах.



Перечисленные замечания не снижают общей положительной оценки выполненного диссертационного исследования и не ставят под сомнение достоверность достигнутых научных и практических результатов.

Автореферат диссертации в полной мере отражает содержание и выводы диссертационной работы.

### **Заключение**

Диссертация **Лозицкой Анастасии Валерьевны** является законченной научно-квалификационной работой, которая позволила разработать технологию получения графитсодержащих эластичных композитов с высокой тензочувствительностью, создать на их основе способ изготовления гибкого датчика деформации, а также предложить математическую модель функционирования полимерных композитов в качестве тензодатчиков, что имеет важное практическое значение для развития автоматизации производственных процессов, роботехники, мониторинга движения человека и исполнительных механизмов машин.

Рецензируемая диссертационная работа по тематике, содержанию, основным положениям, выносимым на защиту, и полученным результатам отвечает паспорту заявленной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов: п. 2. Полимерные материалы и изделия: пластмассы, волокна, каучуки, резины, пленки, покрытия, нетканые материалы, натуральные, искусственные и синтетические кожи, клеи, компаунды, композиты, бумага, картон, целлюлозные и прочие композиционные материалы, включая наноматериалы; свойства синтетических и природных полимеров, фазовые взаимодействия; исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; последующая обработка с целью придания специальных свойств; процессы и технологии модификации; вулканизация каучуков; сшивание пластмасс; фазовое разделение растворов; отверждение олигомеров и п. 4. Физические, химико-физические и биотехнологические методы модификации синтетических и природных полимеров, в том числе, из растительного, животного и микробиологического сырья, белков и других природных полимеров для процессов кожевенного, мехового, целлюлозно-



бумажного и других производств; анализ и разработка новых вспомогательных материалов для переработки натуральных полимеров и их применения в технологии получения натуральных, искусственных, синтетических кож, меха, волокнистых композиционных материалов, включая бумагу, картон и прочее.

Считаю, что диссертация Лозицкой А.В. по своей актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности результатов соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее автор – **Лозицкая Анастасия Валерьевна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Морозов Александр Николаевич

06.05.2024 г.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева)»  
125047, город Москва, Миусская пл., д. 9  
Тел.: +7 499 978-90-61, E-mail: [morozov.a.n@muctr.ru](mailto:morozov.a.n@muctr.ru)

*Татьяна Морозова А.А.*  
*заверено.*  
*Ученый секретарь*  
*РХТУ им. Д.И. Менделеева*



*А.А. Морозов*  
*07.05.2024*