

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе

СПбГУ

Микушев Сергей Владимирович

«02» февраля 2023 г.

Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертационную работу **Новожиловой Елены Анатольевны «Синтез и электретные свойства пленочных материалов на основе фторполимеров и полиолефинов с привитыми оксидными структурами ванадия, титана и фосфора на поверхности»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Диссертационная работа Новожиловой Е.А. посвящена получению пленок полимеров, модифицированных по технологии молекулярного наслаивания (МН) структурами на основе оксидов V, Ti и P, и исследованию их электретных свойств. Хорошо известно, что характеристики пленочных материалов зависят от состава и концентрации вводимых объемных добавок, а также от химического состава и морфологии поверхности. Обработка поверхности по технологии МН позволяет получать модифицированные материалы с заданными характеристиками, оптимально настроенными для решения прикладных задач. При этом возможности метода МН широко используются для модифицирования поверхности неорганических материалов, тогда как исследований по использованию МН для формирования покрытий на полимерах и создания гибридных композитных материалов к настоящему времени проведено сравнительно мало. Одной из возможных областей применения полимерных пленочных материалов является использование в качестве электретов различных датчиков, преобразователей, фильтров и мембран. Модифицирование поверхностей полимерных пленок оксидными структурами ванадия, титана и фосфора представляется перспективным маршрутом для управления электрофизическими характеристиками новых материалов. В этой связи диссертационное исследование Новожиловой Е.А. представляет большой научный и практический интерес, и актуальность работы не вызывает сомнений.

Научная новизна исследования и теоретическая значимость полученных результатов заключаются в получении новых данных о возможности получения электретных материалов на основе пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ), сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (П(ТФЭ-ГФП)), полипропилена (ПП), полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с привитыми оксидными структурами ванадия, титана и фосфора на поверхности. Полученные результаты имеют фундаментальное значение для развития представлений в соответствующей области химии твердого тела и материаловедения.

Впервые проведен синтез ряда композиций на основе Ti-, P-, V-содержащих полимерных пленок и исследована термостабильность электретного состояния. На примере ПТФЭ и ПП пленок установлено влияние химической природы прекурсоров и последовательности обработок реагентами на морфологию и химический состав поверхности. Установлена взаимосвязь энергетических характеристик и морфологии поверхности синтезированных образцов и их электретных свойств. Показана возможность изменения адгезионных свойств пленок фторполимеров и полиолефинов при модифицировании их поверхности фосфорсодержащими группами. Установлены общие тенденции и особенности в изменениях электретных свойств ряда пленок фторполимеров и полиолефинов, модифицированных оксидными P-, V-, Ti-содержащими структурами. Определены энергетические характеристики центров захвата заряда на поверхности полимерных пленок, связанных с элементоксидными структурами.

Практическая значимость работы для развития соответствующей отрасли обусловлена тем, что обнаруженные взаимосвязи между морфологией, состоянием поверхностной энергии и электрофизическими свойствами могут стать основой для создания новых электретных материалов с заданными характеристиками. Подтверждением этого является регистрация патента РФ «Способ изготовления электретного материала на основе фторполимера» (№ 2748032). На основе данных о влиянии относительной влажности среды на энергетические характеристики даны рекомендации об условиях эксплуатации полимерных электретов: для образца ПТФЭ-Ti-P предпочтительна низкая относительная влажность – менее 5%, в то время как пленки ПТФЭ-V, ПП-V и ПП-Ti-P могут эксплуатироваться в широком диапазоне относительной влажности, от 5 до 75%. С помощью изготовленной экспериментальной модели электретного фильтра для очистки воздуха от наночастиц диоксида кремния показано преимущество использования образца ПТФЭ, обработанного парами оксохлорида ванадия, по сравнению с немодифицированной пленкой.

Соответствие тематики диссертационной работы паспорту специальности.

Содержание диссертации Е.А. Новожиловой соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела, в частности, п. 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; п. 8 - Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов; п. 10. Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

Цель диссертационной работы заключалась в синтезе моно- и двухкомпонентных элементоксидных структур титана, фосфора, ванадия на поверхности пленок ПТФЭ, П(ТФЭ-ГФП), ПП, ПЭВД и ПЭТФ и исследовании их влияния на электретные характеристики полученных композиций.

Для достижения этой цели был решен ряд задач, в том числе:

- Оработаны методики модифицирования полимерных пленок;
- Определены электретные характеристики синтезированных образцов и выделены перспективные композиции;
- Изучены термоокислительные свойства, энергетические состояния и особенности морфологии поверхности полученных материалов, выявлена их взаимосвязь с электретными характеристиками.

Исследование, представленное в диссертации, представляет научно-квалификационную работу, направленную на последовательное решение вышеперечисленных научных задач для достижения обозначенной цели.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, аналитического обзора литературы (главы 1 и 2), описания материалов, установок и методов исследования (глава 3), изложения основных результатов синтеза и проведенных исследований (главы 4-5), заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, приложений А и Б. Основные результаты проведенных исследований включают в себя описание синтеза модифицированных полимерных композиционных материалов и оценку термостабильности электретного состояния исходных и модифицированных пленок (глава 4), результаты физико-химического исследования синтезированных образцов (глава 5). Общий объем работы составляет 157 страниц, включая 58 рисунков в основной части и 7 в приложениях А и Б. Список литературы

содержит 183 наименования.

Во введении обоснована актуальность темы работы, проанализирована степень её разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна работы, её теоретическая и практическая значимость, описаны методология и методы исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведена оценка достоверности результатов, представлены сведения об апробации результатов диссертационной работы и об основных публикациях автора по теме диссертации.

В главе 1 рассматривается электретный эффект в полимерных пленочных материалах и обосновываются основные структурно-химические характеристики полимеров, перспективных для создания электретов. Особое внимание уделяется рассмотрению свойств, состава поверхности, особенностей строения и морфологии фторполимеров и полиолефинов.

Глава 2 содержит описание основных подходов к повышению стабильности электретного состояния полимерных пленочных материалов. Кроме этого, излагаются основные принципы метода МН и анализируется возможность использования метода для модифицирования поверхности полимерных пленок и регулирования их электретных характеристик.

В главе 3 приведены обоснование выбора объектов исследования и характеристики исходных материалов, описана установка для модифицирования по методу МН, приведены критерии выбора температурного режима синтеза. При описании методов исследования обозначены модели основного оборудования и режимы его использования. Для исследования морфологии пленок использовали атомно-силовую микроскопию, химический состав определяли методом РФЭС, устойчивость к окислению при повышенных температурах контролировали с помощью термических методов анализа, энергетические характеристики рассчитывали по изменению краевого угла смачивания. Исследование электретного состояния полимерных пленок проводили методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала.

Глава 4 посвящена исследованию электретных свойств полимерных пленок, модифицированных с помощью реакций МН. Согласно таблице 3, для каждого из 5 полимеров было получено от 4 до 7 составов модифицированных образцов. Методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала проведено исследование электретных свойств для всех составов модифицированных полимеров, проанализировано влияние природы модификатора и последовательности обработок на характеристики полученных материалов.

В главе 5 описаны результаты физико-химического исследования модифицированных электретных полимеров, в т.ч. данные изучения морфологии поверхности методом АСМ, состава образцов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии, термогравиметрических исследований, определения краевого угла смачивания и расчета энергетических характеристик поверхности, а также оценки электрофильтрующих характеристик полимерных электретов.

Выводы, приведенные далее в тексте заключения диссертации, основаны на экспериментальных результатах работы и обоснованы.

Таким образом, диссертация содержит подробный аналитический обзор по обозначенной актуальной теме исследования, обоснованную цель, перечень необходимых для ее достижения задач, включает подробное описание последовательностей синтеза и методик исследования, достаточное количество экспериментальных результатов для выполнения их анализа и представления научно обоснованных выводов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается применением совокупности современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования и хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных, которую оценивали по 5 параллельным измерениям с последующим расчетом среднеквадратичного отклонения, а также согласованием результатов исследований и данных литературных источников.

По материалам диссертации опубликовано 12 работ: 4 статьи в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, тезисы 7 докладов на научных конференциях, 1 патент РФ на изобретение (RU 2748032 C1).

Исследования проводились при частичной поддержке гранта РФФИ № 19-33-90074 и с использованием оборудования Первого всероссийского инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ).

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в научных организациях и лабораториях, занимающихся разработкой новых функциональных полимерных и гибридных материалов, в том числе перспективных для использования в качестве фильтров, мембран, электретов и др.

Полученные в работе данные несомненно будут интересны для исследовательских групп и лабораторий Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института химии и химической

технологии СО РАН, Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербургского государственного университета, Московского государственного университета, Воронежского государственного университета, Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена и ряда других высших учебных заведений РФ, а также для российских компаний-производителей инновационных медицинских изделий ООО «Медэл» и ООО «Конмет». Полученные результаты представляют интерес при разработке учебных курсов по разделам химии твёрдого тела, физической химии и современного материаловедения.

Вопросы и замечания к диссертационной работе

1. Недостаточно внимания в работе уделено обсуждению природы носителей заряда в пленочных полимерах до и после модифицирования.

2. Отсутствует информация о времени жизни электретоного состояния. Известно, что зависимость деполяризации от времени имеет большое значение для оценки диэлектрических потерь новых материалов, и было бы уместно привести в работе результаты подобных экспериментов.

3. В работе выполнено систематическое исследование влияния морфологии, состава, термической устойчивости на электретоное состояние широкого ряда полимеров. Представляется, что полезно было бы также рассмотреть степень кристалличности используемых фторполимеров и полиолефинов и оценить вклад данного фактора в характеристики ряда исследованных материалов.

4. Не приведено методики оценки адгезионных свойств образцов до и после модифицирования, однако автор часто отмечает их различие (например, на С. 76-78, 84, 108) либо «однородность» (С. 91).

5. Обращает на себя внимание результат, приведенный в таблице 11 на С. 109, относительно увеличения содержания V (ат. %) в образце ПТФЭ-V-P по сравнению с образцом ПТФЭ-V, однако объяснения данного эффекта не приведено.

6. При употреблении какой-либо формулы следует точно определять используемые параметры. Поскольку это не сделано для выражений, например, на С. 55 и С. 124, сложно проверить корректность приведенных в таблицах 2 и 13 примеров вычислений. На основании указанных в таблицах экспериментальных значений можно предположить, что среднеквадратичная погрешность в действительности меньше, чем полученная в расчетах.

7. Несмотря на общую достаточно высокую грамотность текста работы, можно отметить ряд замечаний по оформлению диссертации:

- В тексте диссертации не обнаружено таблиц под номерами 4 и 5. Возможно, они вынесены в Приложение?
- В рисунках параграфа 5.1 с АСМ реконструкциями поверхности использован слишком мелкий шрифт, что не позволяет оценить размеры объектов на изображениях.
- Нумерация формул и уравнений, приведенная в диссертации в формате (1), (2) и т.д., не является сквозной, поэтому можно обнаружить несколько объектов под одним номером. Так, (1) встречается на С. 42, 55, 61, 124.
- Термины, для которых введено сокращенное обозначение, принято употреблять далее в форме аббревиатуры. Однако такое единообразие не всегда соблюдается. Например, термостимулированная релаксация поверхностного потенциала употребляется и в полной форме, и в сокращенной (ТСРПП).

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления о выполненной диссертационной работе. В работе представлен большой объем экспериментального материала. Диссертация и автореферат написаны грамотно, оформлены в соответствии с требованиями ГОСТ 7.0.11 - 2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления». Автореферат диссертации в достаточной степени отражает общее содержание диссертационной работы.

Заключение

На основании рассмотрения материала диссертации, автореферата и выступления соискателя на научном семинаре ведущая организация считает, что диссертационная работа Новожиловой Елены Анатольевны представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на соответствующем экспериментальном и теоретическом уровне. В ней содержится систематическое исследование, представляющее решение задачи управления электретными характеристиками ряда пленочных полимеров с помощью их модифицирования по технологии молекулярного наслаивания элементоксидными структурами Ti, P, V. Решение данной задачи направленного получения материалов с заданными характеристиками имеет существенное значение для соответствующей отрасли науки и техники и развития страны.

По актуальности, новизне, практической значимости и уровню проведенных исследований работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изм. от 26.05.2020, ред. от 11.09.2021), а ее автор Новожилова Елена Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры Химии твердого тела СПбГУ,
протокол № 43/6/12-02-2 от 31 января 2023 г.

Отзыв составили:

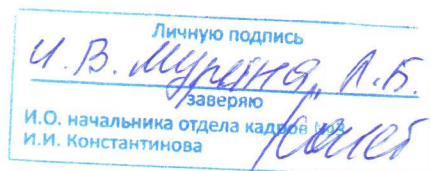
д.х.н., специальность 02.00.01. – Неорганическая химия,
профессор,
профессор с возложением обязанностей заведующего
Кафедрой химии твердого тела Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
Мурин Игорь Васильевич
i.murin@spbu.ru



д.х.н., специальность 1.4.15. Химия твердого тела,
старший научный сотрудник Кафедры химии твердого тела
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
Гулина Лариса Борисовна
l.gulina@spbu.ru



02.02.2023



02.02.2023



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский государственный университет», СПбГУ
Адрес: 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7-9,
тел.: +7(812)36-36-636
E-mail: spbu@spbu.ru

с отзовом ведущей организации
подписано

Иванова Е. А.
13.02.23