

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук Возняковского Александра Петровича 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» по специальности 1.4.15. Химия твердого тела .

1. Актуальность избранной темы

Электреты широко применяются в качестве активного компонента разнообразных устройств: от конденсаторов с управляемой емкостью, микрофонов, датчиков давления и сенсорных переключателей до устройств для записи сигналов и изображений. Электретом, в общем случае, называется диэлектрик, длительное время сохраняющий поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия. Естественно, что в реальной практике основной материальной базой создания электретов являются полимеры. Широкое применение полимеров как базы электретов основано на том, что их свойства могут быть целенаправленно модифицированы как за счет варьирования архитектуры макроцепей, так и надмолекулярной организации полимерной матрицы вследствие введения в её объем высокодисперсных наполнителей. На практике для создания электретов наиболее эффективно используются фторполимеры - политетрафторэтилен, сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом. Однако поиск перспективных полимеров продолжается и до настоящего времени. Это обусловлено тем, что для дальнейшего развития этого перспективного направления необходимы электретные полимерные материалы с большей плотностью заряда и с более высокой его стабильностью. Следует, однако, отметить, что стабилизация мономерной и каталитической базы полимерной химии не позволяет надеяться на появление принципиально новых полимеров в обозримом будущем. Приемлемым компромиссом развития электретной технологии является направленная химическая модификация поверхности полимеров рядом реагентов с формированием элементоксидных наноразмерных структур. В частности, эффективным методом модификации поверхности полимеров является метод молекулярного наслаивания. Однако стандартным приемом является использование какого-либо индивидуального соединения. Автор вышла за рамки этого приема и, для регулирования и улучшения электретных свойств полимерных пленок, применила итерационный вариант методики молекулярного наслаивания – последовательную обработку поверхности пленок парами различных соединений-модификаторов, что делает ее исследование несомненно актуальным.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Целью данной диссертационной работы, как она сформулирована автором, являлся синтез моно- и двухкомпонентных элементоксидных структур титана, фосфора, ванадия на поверхности пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ), сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (П(ТФЭ-ГФП)), полипропилена (ПП), полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ), а также исследование их влияния на электретные характеристики полученных композиций. Исходя из сформулированных автором названия и целей работы, можно заключить, что она предполагала сосредоточиться на чисто синтетических задачах, решение которых должно было привести к разработке новых электретов с повышенной плотностью заряда и высокой его стабильностью.

Научные положения, лежащие в основе сути работы, заключаются в использовании автором алгоритма последовательных синтетических приближений к получению полимерных электретов с заданными целью работы характеристиками.

В ходе выполнения работы цель, поставленная автором, достигнута - синтезированы новые пленочные электреты, с стабильными высокоэнергетическими центрами захвата зарядов.

Таким образом, следует признать обоснованными научные положения автора, принятые при постановке работы и сделанными по ее итогам выводы.

3. Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов органического синтеза, грамотным использованием приборов и исследовательской аппаратуры, применением стандартных методов обработки результатов экспериментальных данных, широким обсуждением результатов работы на ряде научных конференций, в том числе международных, и рейтинговыми журнальными публикациями.

4. Научная новизна работы заключается в следующем:

- Впервые автором на примере полимерных пленок ПТФЭ и ПП достоверно установлено влияние химической природы модификатора в однокомпонентных структурах и последовательности обработки реагентами при синтезе двухкомпонентных систем на изменение морфологии поверхности и соотношения элементов в поверхностном слое по сравнению с исходными полимерными матрицами..
- Впервые определены энергетические характеристики центров захвата заряда на поверхности полимерных пленок, связанных с элементооксидными структурами. Продемонстрировано, что для всех фторполимеров и полиолефинов наиболее высокоэнергетическими являются ловушки электретного заряда, связанные с титан- и ванадийоксидными функциональными группами.

5. Практическая значимость полученных автором результатов.

- На основе ПТФЭ, обработанного парами оксохлорида ванадия (V), изготовлена экспериментальная модель электретного фильтра для очистки воздуха от взвешенных наночастиц. По пылеемкости и эффективности очистки воздуха разработанный фильтр значительно производительней по сравнению с немодифицированным образцом;
- Разработанная автором последовательность формирования высокоэнергетических центров захвата зарядов с использованием методики молекулярного наслаивания открывает возможность формирования электретов для заранее определенных областей практического применения

6. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Решение задачи синтеза электретов с повышенной стабильностью энергетических центров удерживания – **до настоящего времени серьёзный вызов химии** электретов. Решение этой проблемы во многом связано с пониманием тех факторов молекулярного дизайна полимерных диэлектриков, которые определяют их стабильность под воздействием релаксационных процессов. Большая, без преувеличения, синтетическая работа автора показала перспективность создания полимерных электретов с повышенной устойчивостью энергетических центров в рамках методики последовательного молекулярного наслаивания оксидных структур различного происхождения.

Этот подход, в ходе выполнения работы, показал свою перспективность и может быть рекомендован для расширения исследований по созданию электретов нового поколения.

Также следует отметить перспективное направление работы по созданию электретных перспективных для создания фильтрующих устройств. Несомненно, такие электреты найдут свое применение в практике, что позволяет также рекомендовать дальнейшую проработку начатых автором синтезов.

7. Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Диссертационная работа (изложена на 157 страницах включает 58 рисунков и 15 таблиц), и включает **Введение**, **Аналитический обзор** (обзор литературы), который, в свою очередь разбит на две главы: «Электретный эффект в полимерных пленочных материалах» (**глава 1**) и «Основные подходы к повышению стабильности электретного состояния полимерных пленочных материалов» (**глава 2**), **Экспериментальную часть** (**глава 3**), посвященную описанию исходных материалов и методики эксперимента. Традиционный раздел «Результаты работы и их обсуждение» автор выделять не стала. В соответствии с логикой работы все полученные результаты (химические и физико-химические) автор рассматривала в отдельных главах «Синтез и электретные характеристики образцов полимерных пленок, обработанных парами галогенидов титана, фосфора и ванадия» (**глава 4**) и «Физико-химические исследования модифицированных электретных полимеров» (**глава 5**). Итоги работы автор привела в разделе **Выводы**. Также текст диссертации содержит необходимый список цитируемой литературы (упомянуты 183 источников), список использованных сокращений и два приложения.

Во **Введении** автором сформулирована научная проблема работы, обоснована актуальность, приведены общие сведения о научной новизне, практической значимости, сформулированы задачи исследований.

Аналитический обзор. Раздел содержит анализ литературных источников, разбитый согласно логике выполнения работы на две главы. **Глава 1** содержит описание хорошо исследованных к настоящему времени полимерных электретных материалов, их свойств и областей применения. В **главе 2** «Основные подходы к повышению стабильности электретного состояния полимерных пленочных материалов» автор кратко, но достаточно полно, представила данные по наиболее часто используемым способам стабилизации электретного состояния полимерных пленок. В этой же главе в разделе 2.2. автор рассмотрела доступную литературу по повышению стабильности электретного состояния с применением метода молекулярного наслаивания.

Аналитический обзор заканчивается выводами, в которых автор определила направления развития по созданию электретных материалов различного функционального назначения, и сформулировала задачу диссертации.

Глава 3. Экспериментальная часть. В этом разделе автор описывает исходные реагенты и материалы, методики синтеза и используемые в диссертационной работе физико-химические методы исследования.

В **главе 4** подробно описаны результаты автора, полученные в ходе выполнения работы по синтезу и электретным характеристикам образцов полимерных пленок, обработанных парами галогенидов титана, фосфора и ванадия. При этом основное внимание автор уделила термостабильности электретного состояния исходных и модифицированных полимерных пленок. Закрывая главу 4 автор пришла к важному заключению, что стабилизация электретного состояния полимерных материалов различается в зависимости от химического состава подложки, однако прослеживается общая тенденция – обработка поверхности фторполимеров, ПП и ПЭВД оксохлоридом ванадия с последующим образованием ванадийсодержащих структур на поверхности полимерных пленок способствует наиболее сильному повышению стабильности их электретного заряда, что справедливо как для моно-, так и для двухкомпонентных систем. Также автор заключает, что роль химической природы полимерной матрицы в изменениях энергетических характеристик поверхности играет важную роль, и их регулирование, по большей части, возможна и для неполярных полимерных матриц.

Существенно большее внимание автор уделила исследованию физико-химическим свойствам модифицированных электретных полимеров (**Глава 5**). Глава 5 разбита на 6 подразделов. В **разделах 5.1 и 5.2** рассмотрены морфология и энергетические характеристики поверхности сформированных электретов. **Раздел 5.3** посвящен термогравиметрическим исследованиям поверхности исходных и с элементоксидными

структурами полимерных пленок. Полученные результаты позволили автору сделать вывод о повышении термоокислительной устойчивости модифицированных полимеров, вне зависимости от природы и состава модификаторов. В разделе 5.4, посвященного анализу химический состав поверхности продуктов взаимодействия полимерных матриц с галогенидами титана, фосфора и ванадия, автор установил, что по стабильности электретных свойств модифицированных фторполимеров и полиолефинов, наилучшие характеристики наблюдали у модифицированных пленок политетрафторэтилена и полипропилена. При этом полученные данные по химическому составу образцов в сочетании с результатами проведенных АСМ исследований и оценкой энергетических характеристик поверхности образцов свидетельствуют о существенном влиянии химического модифицирования не только на электретные характеристики, но и на структурные превращения в поверхностном слое, которые могут приводить к значительному перераспределению взаимного расположения элементов как в исходной матрице, так и в составе прививаемых структур.

Раздел 5.5 посвящен анализ энергетических ловушек на поверхности полимерных композиций разного состава. В этом разделе автор показала, что для группы ПТФЭ-Ti – ПТФЭ-R – ПТФЭ-Ti-R – ПТФЭ-R-Ti ловушки, формирующиеся при модифицировании полимерной пленки, имеют более высокие значения энергии активации, чем ловушки исходного полимерного материала.

При этом, для всех неполярных полимерных матриц наиболее высокоэнергетическими центрами захвата заряда являются ловушки, связанные с ванадийоксидными структурами и с двухкомпонентными системами R-Ti и Ti-R. В свою очередь, изменение электретных характеристик полимеров обуславливается не только составом привитых элементоксидных структур и последовательностью введения на поверхность полимеров элементов-модификаторов, но также и, в значительной степени, зависят от химической природы полимерной матрицы.

В завершающем разделе 5.6. на примере взвеси частиц аэросила приведена оценка электрофильтрующих характеристик полимерного электрета при очистке газовых сред от наночастиц аэросила. Сравнительный анализ результатов исследований электретных свойств модифицированных полимерных пленок показал, что наилучшего эффекта стабилизации электретного состояния удалось добиться для матрицы ПТФЭ введением ванадийоксидных наноструктур на поверхность пленки. Соответственно, как указывает автор, использование пленки ПТФЭ, модифицированной ванадийоксидными структурами, вместо исходного ПТФЭ в условиях ускоренных испытаний позволило повысить эффективность электретного фильтра и его пылеемкость практически в два раза. По мнению автора, данную экспериментальную модель фильтра после доработки будет возможно адаптировать к условиям промышленного производства.

8. Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации. Выводы о научной работе соискателя в целом.

Как уже отмечалось выше, автор достиг заявленной цели, и представленная работа представляет собой целостное научное исследование, выполненное на актуальную тему. Качество проведенной синтетической работы, дополненной грамотно выбранным комплексом взаимодополняющих методов характеристики синтезированных электретов, заслуживает самой высокой оценки.

Представленные в работе данные о результатах испытаний синтезированных электретов, хотя и не позволяют со всей определенностью рекомендовать их к внедрению в реальную промышленную практику, но создают хорошую базу для проведения дальнейших исследований.

Необходимо также отметить, что работа Новожиловой Е.А. прошла надлежащую апробацию на авторитетных научных конференциях, по материалам диссертации

опубликовано 4 статьи в реферируемых научных журналах, включённых в перечень ВАК, что свидетельствует о ее соответствии требованиям к квалификационным работам.

По объектам, методам исследования и сформулированным выводам диссертационная работа Новожиловой Елены Анатольевны соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Высоко оценивая общий уровень работы, тем не менее, можно отметить и некоторые недостатки.

Стилистические неточности:

1. стр.37, 1 абзац «...обработка поверхности фторполимеров полярными жидкостями, в частности, водой...». Необходимо уточнить понятие обработка поверхности водой. Что это: погружение, выдержка в парах, гидротермальное воздействие.
2. стр.37. 2 абзац. Непонятное цитирование. «Авторы связывают стабилизацию электретоного состояния фторопласта с дефторированием поверхности в процессе обработки водой и образованием связей углерода с водородом, кислородом и ОН-группами». Дефторирование водой фторполимеров вызывает некоторые вопросы. Без авторских комментариев - просто непонятно.
3. Стр. 47. Последний абзац. «Кроме того, с учетом специфики метода термостимулированной релаксации поверхностного потенциала важно иметь представление о термической стойкости модифицированных полимерных матриц при изучении термостабильности электретоного заряда, что предполагает исследование и термоокислительных характеристик полимеров». Во-первых, термостойкость всех полимеров хорошо изучена и известна. Во-вторых, не следует путать понятие термостойкости и теплостойкости. Так тетрафторэтилен плавится при 210°C, причём при 240—270°C переходит в вязкотекучее состояние. Разлагается при 270°C, но уже при 170—200°C механические свойства полимера резко ухудшаются.
4. Стр. 50. Последний абзац. «В качестве реагентов-модификаторов использовали трихлорид фосфора, тетрахлорид титана и оксохлорид ванадия». Все реагенты должны быть охарактеризованы. Дана ссылка на источник получения, приведена степень чистоты химического реактива (х.ч., . Возможность использования: как получены, или требовалась предварительная подготовка. Если работали с токсичными веществами, то необходимо описать дополнительные требования, которые применяли для безопасного обращения с реагентом.
5. Стр 52. Последний абзац. «В соответствии с принципами метода МН, обработку парами реагентов проводили в условиях максимального удаления от равновесия путем подачи избытка паров...». Для того чтобы проводить реакцию вдали от точки равновесия (моль/моль) надо знать эту самую точку. Иначе - это просто наугад.
6. Стр.56. Последний абзац. «Расчет СЭП проводили по формуле:». Считали на калькуляторе или данные выдавала программа, а задавали только модель расчета
7. Стр.76. «...характерно образование областей с латеральными размерами...». Может все же планарными размерами. Латеральный - относящийся к боковой стороне тела. Или, если это то латеральные размеры, то надо оценить и их планарные размеры, если это не игла, конечно.
8. Стр.82. Первый абзац. «Вероятно, полиэтилен высокого давления обладает большей степенью кристалличности, чем полипропилен, ...» . Спорное утверждение. В общем случае кристалличность ПП или близка или выше ПЭВД.
9. Стр.82. Второй абзац. «...композита на основе ПЭВД в режиме фазового контраста зафиксированы области с иной адгезией, как и у ПЭВД-Р...». Т.е. с адгезией как у ПЭВД-Р, но с размерами больше чем ПЭВД-Р. Как-то непонятно.

10. Стр. 88. Первый абзац. «Также для всех модифицированных пленок произошло закономерное увеличение полярной составляющей свободной энергии». Что-то не совсем ясно. Полная энергия поверхности не изменилась. Но выросла полярная составляющая. Значит ли это, что дисперсионный вклад уменьшился?

Однако высказанные замечания, в подавляющем своем большинстве, являются рекомендательными, не носят принципиального характера и не влияют на общее хорошее впечатление, производимое высоким экспериментальным и теоретическим уровнем работы.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Новожиловой Елены Александровны, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела, является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная научно-практическая задача синтеза и определению электреты свойств пленочных материалов на основе фторполимеров и полиолефинов с привитыми оксидными структурами ванадия, титана и фосфора на поверхности. Автореферат диссертации и публикации по ней полностью отражают научную новизну и содержание работы. По актуальности, объему материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции с изменениями, утвержденными постановлением Правительства РФ (в действующей редакции) от 21 апреля 2016 г. № 335 и 20 марта 2021 г. № 426, а ее автор, Новожилова Елена Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Возняковский Александр Петрович
доктор химических наук
02.00.06 – высокомолекулярные соединения
Заведующий сектором ФГУП «Ордена Ленина
и ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт синтетического
каучука имени академика С.В. Лебедева»
198035, Санкт-Петербург, Гапсальская ул., д. 1
+7 (812) 372-64-90 (доб. 1440 e-mail:),
a.voznvakovskiy@fgupniisk.ru

09.02.2023

С уважением
отзывчивого
отношения
эксперта
Григорян Г.В. / Новожилова
Е.А.
13.02.23

Подпись сотрудника А.П.Возняковского заверяю:
Научный руководитель ФГУП «НИИСК»



Григорян Г.В.
09.02.2023