

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе

Данилова Анатолия Юрьевича

**«ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ВЫСОКИМИ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И ТЕРМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ»,**
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 - Физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

Тенденции развития современной промышленности направлены на получение новых функциональных материалов с заданными свойствами. С одной стороны это керамика и композиты на её основе, с другой - аэрогели и вспененные легкие и сверхпрочные конструкционные материалы. Параллельно развивается направленный синтез полимерных композиционных материалов и изучение их свойств, в том числе: прочностные характеристики, каталитические и оптические свойства, кроме того, активно изучаются сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства таких композитов, и потребность в таких композиционных материалах высока. В связи с чем, выбранную тему диссертационного исследования считаю актуальной.

Целью работы являлось получение и изучение физико-химических свойств и строения полимерных композиционных материалов на основе сегнетоэлектрического наполнителя ниобат-цирконат-титанат свинца и матрицы из поливинилиденфторида (ПВДФ) или полиамидбензимидазола (ПАБИ), а также смеси этих полимеров. Выбранная область и цель исследования соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ и перечню критических технологий РФ.

Основное содержание работы

Диссертация изложена на 117 страницах, состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы, содержит 60 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 123 источника.

В первой главе «Литературный обзор» рассматриваются электрические и сегнетоэлектрические свойства полимеров и наполненных полимеров. Отдельное внимание уделено структуре и свойствам, в том числе сегнетоэлектрическим свойствам, поливинилиденфторида (ПВДФ) и полиамидбензимидазола (ПАБИ). Также уделено внимание способам получения сегнетоэлектрических полимерных композитов.

Вторая глава «Образцы и методы исследования» посвящена описанию исходных веществ, использованных в исследовании, методам получения полимерных плёнок на основе ПВДФ и ПАБИ и их смесей. Отдельное внимание уделено методам изучения полученных в ходе исследования образцов, а именно, описаны методы ИК-спектроскопии, оптической и электронной микроскопии, термогравиметрический анализ, метод тепловых шумов и мостовой метод, использованный для исследования электрического гистерезиса в сегнетоэлектрических полимерах.

В третьей главе «Получение и строение полимерных композиционных материалов» изучалось строения пленок ПВДФ, ПАБИ и композитов на их основе, а также строение пленок смеси ПВДФ и ПАБИ и созданных на их основе композитов. Особенности строения полученных пленок и композитов определялись с привлечением инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием, в том числе с привлечением ИК-микроскопа, что позволило детально изучить распределение в пленке полимера и наполнителя. Электронные микрофотографии позволили изучить дисперсность наполнителя и равномерность его распределения, а также подобрать способ формования.

Четвертая глава «Физико-химические свойства композиционных материалов» посвящена изучению термической стабильности полимерных композиционных материалов, сегнетоэлектрических свойств ПВДФ и композитов на его основе, а также изучению сегнетоэлектрических свойств пленок и композиционных материалов на основе смеси ПВДФ и ПАБИ. В ходе исследования определены размеры частиц наполнителя, установлено, что между полимером или их смесью и наполнителем нет химического взаимодействия. Одновременно показано отсутствие агрегации частиц наполнителя и установлено, что полимеры и композиционные материалы на их основе обладают термической стабильностью до температур около 400 °С, а деградация при более высоких температурах обусловлена деградацией полимерной матрицы.

Показано, что диэлектрическая проницаемость для всех концентраций пьезокерамики в ПВДФ уменьшается с увеличением частоты, а температурный максимум диэлектрической проницаемости приходится на 130-140°С. Параллельно определены аналогичные характеристики смеси ПВДФ и ПАБИ.

Наиболее существенные научные результаты, имеющие принципиальную новизну

Одним из основных результатов данной работы является разработка гибкого композиционного материала с высокими термическими и сегнетоэлектрическими свойствами, который может быть использован в современных высокотехнологических отраслях промышленности.

Достоверность полученных в работе научных результатов и выводов представленных в диссертации

Достоверность полученных результатов обусловлена корректной постановкой решаемых задач, квалифицированным применением современных методов исследования, тщательностью проведения

экспериментов и сопоставлением полученных данных и результатами исследований в мировой практике.

Основные результаты работы полностью опубликованы в девяти печатных работах, в том числе в четырех изданиях, рекомендованных ВАК, а также обсуждены на международных и всероссийских конференциях.

Практическая ценность работы

Полученные автором результаты, а именно гибкие полимерные композиты с высокими сегнетоэлектрическими и термическими свойствами, представляют большой практический интерес для материаловедения, электроники и машиностроения для изготовления высокочувствительных пьезоэлектрических элементов и акустических датчиков.

Замечания по содержанию работы:

1. Не совсем понятно, почему в ходе изучения пленок со смешанным полимерным составом был исследован только состав ПАБИ:ПВДП - 1:1? Возможно ли, что использование плёнки другого стехиометрического состава приведёт к получению лучших характеристик: термостойкости, эластичности и т.д.?

2. Обсуждая размеры и форму НЦТС-1 в ПВДФ (рис. 3.2) было бы целесообразно провести сравнение с размерами и формой частиц чистого порошка НЦТС-1, использованного для введения в полимер.

3. Наблюдается некоторая неаккуратность в оформлении графиков. Во многих ИК-спектрах (например, рис. 3.1) волновые числа, приведенные на рисунке, не читаемы.

4. В разделе 3.2 при обсуждении приведенной микрофотографии поверхности пленки ПАБИ (рис. 3.5) утверждается, что поверхность пленки практически однородна, однако микрофотография показывает, что поверхность имеет трещины и вкрапления материала. Как это можно объяснить?

5. В главе 4 (стр. 84) происходит сбой в нумерации рисунков по тексту диссертационной работы. Раздел 4.1. содержит рисунки 4.18 и 4.19, а в разделе 4.2 появляется рисунок 4.1 и в дальнейшем нумерация идет по порядку.

6. При обсуждении рисунка 4.18 утверждается «...заметная потеря массы происходит при 400 °С, что выше, чем...», однако, образец ПВДФ+ПАБИ состава 1:1 (4.18а) начинает постепенно терять массу значительно раньше, что отражено, в том числе, на ДТГ-кривых. Необходимо обсудить температурный интервал реакции, точку начала и точку конца процесса, а также точку максимальной скорости потери массы на температурной шкале, которая и была описана как «заметная потеря». Какие процессы протекают при температуре 400 °С? При обсуждении точки начала процесса термической деструкции индивидуальных полимеров и их смеси следовало привести ТГ-кривые для чистых полимеров.

7. При обсуждении рисунка 4.18б утверждается: «Важно отметить, что при термическом нагреве композитного образца с пьезокерамикой в инертной среде до 1000 °С не обнаружено заметного 2-го спада по массе и существенных деструкционных процессов, он сохранял прежнюю форму и окраску». Необходимо помнить, что 30% веса этого образца составляет устойчивый в ходе анализа наполнитель НЦТС-1. Сам НЦТС-1 в таких количествах в значительной степени обуславливает стабильную окраску образца, а термическая деструкция композиционного образца происходит аналогично деструкции полимерной смеси: из ТГ-кривой следует, что выше 350 градусов полимерная смесь непрерывно теряет массу, из чего следует протекание деструктивных процессов на всём протяжении температур вплоть до конца анализа. Меньшая суммарная потеря массы обусловлена всего лишь содержанием 30%мас НЦТС-1.

8. Как недостаток можно отметить, что исследование и обсуждение термической стабильности всех образцов по данным ТГА происходит, насколько это можно предположить из текста работы, в инертной среде,

однако, вряд ли полученные композиционные материалы будут работать в среде сухого аргона, который обычно используют в качестве газа среды в ТГА. В связи с этим возникает вопрос: как поведут себя композиты в окислительной среде содержащей, например, кислород? Какова их окислительная стабильность? Были ли проведены соответствующие ТГА исследования?

9. На странице 83 дается утверждение: «Отсутствие существенной агрегации исходных зерен НЦТС-1 может свидетельствовать о том, что частицы наполнителя как раз занимают поры, примерно отвечающие размеру индивидуального зерна». В связи с этим возникает вопрос - почему не представлены данные по пористости полученных полимеров и композитов?

10. В работе встречаются выделения фона под текстом, а в списке литературы выделена ссылка 94.

11. В описании методов анализа совершенно отсутствуют подробности. Непонятно, по какой температурной программе и с применением какой среды был выполнен анализ ТГА? Как снимались пленки методом ИК: на просвет или на отражение? В каком диапазоне длин волн? Каковы режимы работы сканирующего электронного микроскопа в проводимых исследованиях?

12. Число страниц диссертации, указанное в автореферате (стр.5), не соответствует числу страниц в самой диссертационной работе.

Заключение

Представленные вопросы и замечания носят дискуссионный характер и, в частности, личные предпочтения порядка преподнесения результатов исследования и не влияют на качество и обоснованность представленных результатов проведенной работы и полученных выводов.

Автореферат диссертационной работы и опубликованные автором статьи в достаточной мере отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Данилова А.Ю. «Получение полимерных композитов с высокими сегнетоэлектрическими и термическими свойствами» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержатся: решение поставленной задачи исследования, имеющей существенное значение для соответствующей области знаний – физической химии. По своему содержанию, уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов, достоверности полученных результатов, их научной и практической значимости диссертационная работа Данилова А.Ю. в полной мере отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Данилов А.Ю. несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ)

Заместитель проректора по научной работе,

д.х.н., профессор

Сульман Михаил Геннадьевич

170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22

+74822589317

Email: sulman@online.tver.ru

Подпись М.Г. Сульмана заверяю,

Ученый секретарь ТвГТУ

д.т.н., профессор

Дата



А.Н. Болотов