

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Данилова Анатолия Юрьевича «Получение полимерных композитов с высокими сегнетоэлектрическими и термическими свойствами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Получение новых полимерных композиционных материалов (ПКМ), изучение их строения и свойств является одной из наиболее важных проблем физической химии и современного материаловедения. Особый интерес представляют ПКМ с высокими термическими и сегнетоэлектрическими свойствами. Преимуществами гетерогенных полимерных композиций по сравнению с индивидуальными полимерами являются: повышенная жесткость, прочность, стабильность размеров, повышенная работа разрушения и ударная прочность, повышенная теплостойкость, пониженная газо- и паропроницаемость, регулируемые электрические свойства, пониженная стоимость. Нельзя достичь сочетания всех этих свойств в одной композиции. Широкое варьирование свойств композиций может быть достигнуто только изменением соотношений компонентов, морфологии и прочности сцепления между фазами. В этой связи актуальность проблемы, выбранной автором в качестве темы диссертационной работы, сомнений не вызывает.

Целью работы явилось получение и изучение физико-химических свойств и строения ПКМ на основе сегнетоэлектрического наполнителя НЦТС-1 (ниобат-цирконат-титанат свинца) и матрицы из гибкоцепного полимера поливинилиденфторида (ПВДФ), ароматического полиамидбензимидазола (ПАБИ) и смеси двух полимеров ПВДФ+ПАБИ.

Автором сформулированы следующие конкретные задачи работы:

- получить пленочные образцы на основе вышеуказанных полимеров,
- изучить структуру полученных полимерных матриц с помощью микроскопических и спектральных методов анализа,
- оценить термическую стабильность полученных полимерных пленок,
- получить различные ПКМ на основе данных полимеров с пьезокерамикой НЦТС-1 и изучить их физико-химические свойства.

Научная новизна работы. Впервые получен полимерный композиционный материал из смеси двух полимеров ПВДФ и ПАБИ, обладающий высокими сегнетоэлектрическими свойствами и высокой термостойкостью. Обнаружено высокое значение диэлектрической проницаемости для матрицы на основе смеси полимеров, которое в несколько раз

превышает значение диэлектрической проницаемости отдельно взятых полимеров. Полученные результаты способствуют разработке технологий создания материалов с уникальным комплексом высоких термических и сегнетоэлектрических свойств.

Практическая значимость работы. Полученные в работе гибкие термостойкие ПКМ с высокими сегнетоэлектрическими свойствами могут быть использованы для изготовления высокочувствительных пьезоэлектрических элементов, актюаторов и акустических датчиков в различных устройствах. Эти ПКМ могут применяться в агрессивных средах.

Диссертация изложена на 114 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы (118 наименований). Работа содержит 62 рисунка и три таблицы, написана и оформлена хорошо.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и основные задачи исследования, обозначены научная новизна и практическая значимость работы, представлены выносимые на защиту положения.

При этом непонятно, зачем во введение автор включил разделы: общая характеристика объектов и методов исследования, личный вклад автора в работу, степень достоверности и апробации работы. Все это обычно рассматривается в соответствующих разделах диссертации и автореферата.

Первая глава содержит обзор литературы по теме диссертации. Рассмотрены электретные и сегнетоэлектрические свойства индивидуальных и наполненных полимеров, структура и физико-химические свойства ПВДФ и его сополимеров с трифторэтиленом, ПАБИ, а также композитов на их основе. Рассматривается получение пленок ПВДФ и ПАБИ. Обсуждается явление сегнетоэлектричества и электропроводные свойства ПВДФ и других полимеров, а также композитов на их основе.

По этой части работы можно высказать следующие вопросы и замечания:

- нет раздела «Сокращения и условные обозначения», что затрудняет чтение, поскольку в тексте, в уравнениях часто не дается расшифровки обозначений.
- во многих случаях нет ссылок на работы, из которых взяты уравнения или общие заключения.
- объем литературного обзора (52 стр.) превышает объем описания результатов исследования (33 стр.).
- много уравнений, которые в дальнейшем не используются.
- автор в ур. 1.2 пишет, что энергия Гиббса равна $G=U - TS - F\delta$, где U – внутренняя энергия системы и т.д. Это неверно. Энергия Гиббса связана с энтальпией H , а не с внутренней энергией: $G=H - TS - F\delta$. В ур. 1.2 речь идет об энергии Гельмгольца.
- стр. 11. В чем разница между схемами II и III на рис. 1.1?

- стр. 14. Повторяется дважды абзац: «Элементарная ячейка ПВДФ $1.32 \cdot 10^{-2}$ Кл/м²».
- неудачная формулировка: стр. 8. «знак заряда на поверхности противоположен знаку напряжения...».

Во **второй главе** описаны образцы (ПВДФ, ПАБИ, их смеси, а также композиты с сегнетоэлектрическим наполнителем НЦТС-1) и методы исследования: метод ИК Фурье-спектроскопии с использованием спектрометра Equinox 55 фирмы Bruker, оптическая микроскопия (прибор Axiovert фирмы Carl Zeiss), электронная сканирующая микроскопия (прибор 6610 LV фирмы JEOL). Термостойкость полимерных материалов оценивали методом термогравиметрического анализа (ТГА) с применением дериватографа системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрден. Электрофизические свойства образцов характеризовали методом тепловых шумов и мостовым методом.

Полимерные пленки гибкоцепного ПВДФ формовали двумя способами: из расплава и раствора, а пленки жесткоцепного ПАБИ формовали только из раствора. Пленки ПКМ получали введением в раствор или расплав полимера сегнетоэлектрического порошка (НЦТС-1) в определенном соотношении.

Вопросы и замечания к этой главе:

- нет характеристик использованных полимеров (молекулярной массы, степени кристалличности).
- не указана величина давления при получении пленок (стр. 60).
- какова была концентрация раствора, из которого получали пленки?
- исследовали ли влияние скорости испарения растворителя на структуру получаемых пленок?
- неточные формулировки:
 - «гомогенный раствор» (стр. 62). Раствор всегда гомогенный.
 - «разрешающая способность ..микроскопов... составляет 1 мкм» (стр. 63-64). Разрешающая способность не измеряется ни в мкм, ни в метрах. Разрешающая способность – величина, обратная наименьшему расстоянию между двумя точками, которые еще видны раздельно в микроскоп.

В **третьей главе** описано получение и строение композиционных материалов с необходимыми свойствами, проведен анализ их строения и морфологии. Спектральным методом обнаружено наличие в пленках полярной кристаллической β -фазы ПВДФ, имеющей сегнетоэлектрические свойства. При этом в пленке, полученной из расплава под давлением содержание кристаллической β -фазы больше, чем в пленках, полученных из растворов. Автор справедливо полагает, что этот эффект связан с влиянием механического воздействия на кристаллизацию. Наблюдается равномерное распределение

частиц НЦТС-1 в полимерной матрице, что значительно улучшает физико-механические свойства материала.

Пожелания и замечания по данному разделу:

– автор приводит данные о рельефе поверхности пленки, изученной методом оптической микроскопии. Однако было бы лучше провести такие исследования методом профилометрии, который позволяет определить высоту рельефов.

– на стр. 79 автор пишет: «..рис. 3.12 а показывает, что полимеры являются взаимосмешиваемыми». По-видимому, речь идет о *совместимости* полимеров (не всякое смешение приводит к взаимной растворимости). Как по данным 3D ИК спектров можно судить о совместимости полимеров в растворе?

Неудачные формулировки:

– кристаллизация пленки в этом случае происходит преимущественно с образованием неполярной аморфной фазы (стр. 71),

– «Так же можно заключить тот факт...» (стр. 77).

В четвертой главе приведены результаты изучения физико-химических свойств ПКМ.

Установлено, что заметная потеря массы образцов при нагревании, как для матрицы, так и для ПКМ происходит при 400°C , что существенно выше, чем у отдельно взятых полимеров (ПАБИ – 350°C) и ПВДФ (300°C), т.е. наблюдается явления синергизма.

При изучении сегнетоэлектрических свойств обнаружено, что тангенс угла диэлектрических потерь пленок ПКМ имеет минимум в диапазоне частот $10^3 - 10^6$ Гц. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь ПКМ описывается кривыми с максимумом. Введение в полимерную матрицу частиц сегнетокерамики приводит к существенному понижению значения тангенса угла диэлектрических потерь.

Вопросы и замечания по данной главе.

– нет объяснений максимумов и минимумов полученных кривых.

– обычно для полимерных диэлектриков зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты поля и температуры описывается кривыми с максимумом. Почему в данной работе зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты описывается кривой с минимумом, а от температуры – с максимумом?

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в научной печати и доложено на международных и всероссийских конференциях. По теме диссертации опубликовано 10 научных работы (4 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК, 3 статьи в сборнике «Физико-химия полимеров» (г. Тверь) трое тезисов).

Диссертация в целом представляет собой оригинальное исследование, научная и практическая значимость которого несомненны. Работа выполнена с применением современных методов исследования, независимо полученные результаты надежно дополняют друг друга, поэтому достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Отмеченные замечания не влияют на высокую оценку работы в целом. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Данилова А.Ю. «Получение полимерных композитов с высокими сегнетоэлектрическими и термическими свойствами» соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а её автор, Данилов Анатолий Юрьевич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Вшивков Сергей Анатольевич

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой высокомолекулярных
соединений Института естественных наук

ГОУ ВПО «Уральский Федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»



Адрес: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Тел. +7 (343) 375-44-44

E-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

Web-сайт: <http://urfu.ru>

