

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Зверева Григория Александровича «**Материалы на основе политетрафторэтилена, полученные методами взрывного прессования и деструкции в плазме высоковольтного импульсного разряда**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Развитие современных технологий диктует постоянное улучшение эксплуатационных свойств материалов, и необходимым звеном для этого является использование новых методов их обработки. Среди разнообразия имеющихся на настоящий момент способов модифицирования полимеров и создания материалов для современных технологий в диссертационной работе Зверева Г.А. рассмотрены два экстремальных метода воздействия высоких температур и давлений на систему: сравнительно новый метод взрывного прессования и оригинальный (разработанный в Институте химии ДВО РАН) метод обработки материала в плазме высоковольтного импульсного разряда. Оба метода исследованы применительно к политетрафторэтилену, уникальные свойства которого и сферы его использования хорошо известны. Тем не менее, необходимость модифицирования ПТФЭ с целью улучшения его характеристик и, как тенденция последнего времени, создание композитов на его основе, в том числе нанокомпозитов является актуальной проблемой и широко реализуется в мировой практике. Несомненно, важно получить новый материал, и что более существенно - с заранее заданными свойствами и функциональностью, что невозможно без всестороннего изучения физико-химических свойств, морфологических и структурных особенностей каждого вновь полученного объекта (модифицированной формы, композита). В большинстве случаев свойства такого материала, определяемые типом микроструктуры, зависимость параметров и природы формируемого объекта от способа обработки мало исследованы. Изучение этих вопросов применительно к материалам на основе политетрафторэтилена, полученных вышеназванными высокоэнергетичными методами, является целью диссертационной работы Зверева Григория Александровича.

В первую очередь объекты и необходимость их исследования определяют актуальность работы. Она определяется двумя факторами: первый – теоретический, связан с установлением закономерностей влияния высокоэнергетических внешних полей на процессы структурообразования в системе и физико-химические свойства. Второй – практический связан с возрастающей потребностью в уникальных новых материалах с рядом ценных свойств.

Метод взрывного прессования порошков в последнее время используется для широкого спектра материалов. Главным образом, это смеси разнообразных порошков полимеров с металлами, органическими соединениями, алмазами, в том числе и природными. Хотя это достаточно

новый подход, уже известно, что метод открывает новые возможности для создания композитов. Это связано с использованием при обработке материалов процессов, протекающих одновременно при высоких давлениях, скоростях и температурах. В результате практически мгновенного высокоинтенсивного воздействия происходит уплотнение порошка, обеспечивающее сильный контакт между частицами. Как результат - изменение свойств, для данной работы ПТФЭ, УПТФЭ, формирование композитов с металлами. Иной подход используется при использовании для обработки ПТФЭ плазмы высоковольтного импульсного разряда. В этом случае происходит деструкция ПТФЭ до образования фторуглеродных молекул, малых фторполимерных фрагментов и, по-видимому, радикалов. При этом разрушается электрод, и результатом является образование оксидов и фторидов металлов, их смесей, композитов. В ходе выполнения работы соискатель последовательно и логично исследовал влияние этих методов, условий их проведения на молекулярную структуру, фазовый состав, термические и термодинамические свойства фторполимеров и сформированных нанокompозитов на их основе.

Заключения, сформулированные соискателем на основании широкого круга исследований с применением современных аналитических методов: КР-, ИК-, ЯМР, РФЭС спектроскопии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, энергодисперсионной спектроскопии, термогравиметрии, дифференциально сканирующей калориметрии, сканирующей микроскопии достаточно хорошо обоснованы и аргументированы.

Научная новизна работы заключается в разработке новых методов получения полимерных нанокompозитов на основе ПТФЭ, УПТФЭ и некоторых металлов (никеля, меди, железа), основанных на взрывной обработке и деструкции полимеров в плазме высоковольтного импульсного электрического разряда и установлении структуры и физико-химических свойств композитов в зависимости от условий обработки материалов. Соискателем впервые показана возможность получения металл-полимерных систем взрывным прессованием и доказано формирование композитной металлической матрицы из никеля, в порах которой инкапсулированы частицы ПТФЭ.

Практическая значимость работы состоит в расширении номенклатуры полимерных композитов и методов их получения, а также в создании материалов, характеризующихся высокой коэрцитивной силой и парамагнитными свойствами для применения в качестве магнитных носителей информации.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования.

Диссертация построена по классической схеме: состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), трех глав, в которых представлено содержание выполненной работы, выводов и списка литературы (135 наименований). Объем диссертации составляет 132 страницы, включая 13

таблиц и 74 рисунка. Материалы диссертации опубликованы в 10 статьях в Журналах, рекомендованных ВАК, широко обсуждены и апробированы на российских и международных конференциях.

Соискателем показаны достаточные знания объекта исследования, ПТФЭ, его строения, свойств, способов модифицирования. На это указывает объем проанализированных литературных источников, представленный в литературном обзоре и в ходе изложения материала.

В диссертации представлен обширный экспериментальный материал, полученный, в большинстве, лично соискателем. Полученные результаты, их интерпретация, сделанные выводы дают основания считать, что в ходе выполнения работы и подготовки диссертации соискатель приобрел необходимую для исследователя - экспериментатора профессиональную квалификацию.

Диссертация **соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 – физическая химия в пункте 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений».**

В качестве удачных сторон работы следует отметить комплексный и квалифицированный подход практически к каждому исследуемому образцу. В результате этого удалось не только подтвердить перспективность взрывного прессования для получения композитов металл-ПТФЭ, но показать оптимальные пути его формирования. При получении композитов на основе ПТФЭ традиционно стремятся использовать методы, позволяющие не только сохранить его уникальные свойства, но и раскрыть потенциальные возможности полимера. Детальное исследование, проведенное в работе, показало, что при взрывном прессовании характеристики ПТФЭ не только сохраняются, но ряд свойств, в частности термическая устойчивость, улучшается и, более того, за счет расслоения под воздействием ударной волны можно получить ряд различных материалов, в том числе, обогащенных углеродом, что положительно скажется на фрикционных свойствах композита. В работе используется очень интересный подход для синтеза оксидов и фторидов металлов, и важно не только то, что получен, например, рутил или анатаз, научная ценность работы заключается в том, что таким способом можно синтезировать наноматериалы, в смеси оксидов и фторидов, в отдельных случаях с углеродом, и даже политетрафторэтиленом. Все объекты охарактеризованы, получен материал, обладающий суперпарамагнитными свойствами.

Работа, в целом, отвечает требованиям к квалификационной работе по новизне, научной и практической значимости полученных результатов.

Вместе с тем по работе можно сделать несколько замечаний.

1. По качеству рисунка 3.26 достаточно сложно достоверно увидеть появление полосы при 981 см^{-1} в спектре отражения композита с никелем. Тем более из этого делается достаточно серьезное предположение о повышении дефектности материала.

2. На дифрактограмме композита ПТФЭ-Ni не наблюдается рефлекса ПТФЭ (Рис. 3.27). Соискатель связывает это с нанодисперсностью ПТФЭ в образце. Это не согласуется с обнаружением рефлексов ПТФЭ на дифрактограмме ПТФЭ после ВП (Рис.3.5). Дисперсность ПТФЭ после взрывного прессования отличается от дисперсности в композите?

3. В работе сравниваются композиты медь-ПТФЭ, полученные методами взрывного и статического прессования. Однако если методика взрывного прессования описана в главе 2, с детальным изложением технических параметров обработки материалов, то по статическому прессованию ничего этого нет. Не ясно, сам ли соискатель проводил статическое прессование образцов и при каких удельном давлении и скорости прессования?

4. Морфология композитов ПТФЭ-Cu и ПТФЭ-Ni, полученных взрывным прессованием порошков, характеризуется двумя областями: первая – металлическая, вторая – фторполимерная, между которыми формируется переходный слой, образованный фибриллами ПТФЭ. Соискатель объясняет возникновение фибриллярной структуры переходного слоя влиянием давления. На самом деле причиной является термодинамическая несовместимость ПТФЭ и металлической матрицы вследствие чего формируется незавершенное микрофазовое разделение системы, вызывающее изменение конформации макромолекул ПТФЭ с локальной диффузией не только макромолекул, но и их агрегатов. Какова толщина слоя и зависит ли она от природы металла?

5. Большая часть работы посвящена изучению материалов, полученных при деструкции ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда. Получены важные и интересные для практики результаты. Вместе с тем, исследование газовой фазы проведено недостаточно. Хотелось бы пожелать в дальнейшем обратить внимание на исследования в этом направлении.

6. В тексте диссертации допущены неточности: при представлении ИК спектров на оси ординат принято указывать "поглощение, %" или "пропускание, %", при представлении рентгенограмм на оси ординат указываются усл. ед., в разных местах текста диссертации обсуждаются нитеобразные образования, фибриллы, фибриллярные структуры, нитеобразные структуры. Между ними есть разница? На спектрах следовало указать отнесения полос, а не значения частот. Например, так, как это представлено в литературном обзоре. Не ясно, что представляют собой соединения с брутто-формулами ZFC и FC.

7. На сколько равномерно распределены частицы металлов в нанокompозите при совместной деструкции ПТФЭ и электродов различного состава в плазме высоковольтного импульсного разряда и как они связаны со структурными элементами ПТФЭ? Какова природа связей ПТФЭ-металл?

Указанные замечания не затрагивают сути диссертации, ее оригинальности и научной значимости. Полученные соискателем результаты достоверны, выводы обоснованы. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Заключение по диссертационной работе. Диссертационная работа Зверева Григория Александровича является завершенной научно-исследовательской работой, в которой установлены структурно-морфологические закономерности изменения свойств ПТФЭ, УПТФЭ при одновременном воздействии высоких температур и давления, обоснованы и разработаны методы получения нанокompозитов при воздействии внешних полей.

На основании изложенного считаю, что представленная работа по актуальности темы, объему, новизне, научной и прикладной значимости результатов, полученных с использованием современных экспериментальных методов исследования, соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и соответствует паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия, а ее автор, Зверев Григорий Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Официальный оппонент,
заведующий кафедрой «Высокомолекулярные
соединения и органическая химия»
Института естественных наук
ФГАОУ ВО «Северо-Восточный
федеральный университет им. М.К. Аммосова»,
доктор технических наук,
профессор

Охлопкова Айталипа Алексеевна

Шифры научной специальности Охлопковой А.А.
05.02.01 – Материаловедение (машиностроение)
05.02.04 – Трение и износ в машинах

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет им.
М.К. Аммосова»

6777000, г. Якутск, ул. Белинского, 58, СВФУ.

Тел. +7 (4112) 35-20-90, E-mail rector@s-vfu.ru , rector-svfu@ysu.ru



ЗАВЕРЯЮ
Начальник УРПикП СВФУ
Тимофеева Л.М.
20 16 г.