

ОТЗЫВ

официального оппонента Клопотова Анатолия Анатольевича на диссертационную работу Горончко Владимира Александровича «Оптические, электрические, механические свойства и радиационная стойкость полипропилена, модифицированного наночастицами оксидных соединений», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Актуальность избранной темы

Диссертационная работа Горончко Владимира Александровича посвящена исследованию оптических, электрических и механических свойств нанокомпозитов на основе полипропилена (ПП), модифицированного наночастицами оксидных соединений (ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , ZnO) до и после воздействия ускоренных электронов с энергией 30 кэВ. ПП является одним из наиболее распространенных полимерных материалов благодаря его достаточно низкой стоимости, влаго- и химической стойкости, высокой механической прочности, но при этом он подвержен деградации при фото- и радиационном воздействии. Создание и исследование полимерных нанокомпозитов (ПНК), обладающих высокой прочностью, термостойкостью, стойкостью к воздействию ионизирующих излучений для применения в качестве конструкционных и функциональных материалов космической и ядерной техники, кабельной промышленности, медицины и многих других областей, является актуальной научной и технической проблемой. Под действием ионизирующих излучений (гамма, рентгеновское и ультрафиолетовое излучение, потоки электронов, протонов, нейтронов и др.) в полимерных материалах происходит разрыв химических связей, образуются радиационные дефекты, увеличивается интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения, изменяются оптические, электрические, механические и другие свойства. Основное требование, определяющее сроки эксплуатации полимерных нанокомпозитов в условиях действия излучений – способность долговременно сохранять исходные характеристики.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые выполнено разложение на элементарные составляющие интегральной полосы поглощения в УФ и видимой областях спектра, образующейся после облучения полипропилена потоком электронов с энергией 30 кэВ, идентифицирована природа каждой элементарной составляющей.
2. Впервые установлена линейная зависимость энергетического положения элементарных полос поглощения от массы свободных радикалов в полипропилене.
3. Исследованы спектры диффузного отражения и интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения ПНК, изготовленных на основе ПП, модифицированного оксидными нанопорошками до и после облучения электронами.
4. Определены оптимальные концентрации наночастиц в объёме полипропилена для увеличения радиационной стойкости, выявлено влияние размера и удельной поверхности наночастиц на радиационную стойкость.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается систематическим характером исследований, большим объёмом экспериментальных данных, применением

современных методик научных исследований, воспроизводимостью результатов экспериментов, отсутствием противоречий с данными других работ, высокой публикационной активностью автора.

По материалам диссертации опубликовано 25 работ, из них в рецензируемых научных изданиях (перечень ВАК РФ) – 7 статей, 9 статей индексируются в базах данных WoS и Scopus, 13 тезисов докладов в материалах Международных и Всероссийских конференций, 1 патент на изобретение.

Научная и практическая значимость полученных автором результатов заключается в том, что экспериментально определены оптимальные типы оксидных нанопорошков и их концентрация в объеме полипропилена, позволяющие получать материалы с существенно увеличенной стойкостью к действию ионизирующих излучений; определены типы свободных радикалов, образующихся в полипропилена после воздействия ускоренных электронов; установлена линейная зависимость энергетического положения элементарных полос поглощения, соответствующих свободным радикалам, от их массы. В работе можно выделить, на мой взгляд, наиболее значимый результат, соответствующий признакам **научной новизны**. В.А. Горончко надежно установлено, что удельная поверхность нанопорошков является определяющим фактором в значениях отражательной способности полученных нанокомпозитов. Показано, что с ростом удельной поверхности увеличивается отражательная способность модифицированного полипропилена в области от края оптического поглощения до 1100 – 1150 нм.

Результаты исследований могут быть использованы при разработке материалов для космической и ядерной техники, медицины, авиапромышленности, нефтедобывающей отрасли и других областей промышленности. Практическая значимость работы также подтверждается наличием двух актов о внедрении. Часть результатов диссертационной работы получена при реализации научных проектов Минобрнауки РФ, РФФИ, РНФ.

Анализ содержания работы

Диссертационная работа содержит введение, четыре главы, заключение, список литературы из 186 наименований, приложение из 3 страниц. Работа изложена на 126 страницах, иллюстрируется 49 рисунками, 11 таблицами.

Во введении описана структура диссертации, отмечена актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, степень их проработанности, перечислены положения, выносимые на защиту, научная новизна, достоверность, степень апробации, раскрыта теоретическая и практическая значимость, охарактеризован личный вклад соискателя.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по части типов ПНК и методов их производства, описанию радиационных процессов, происходящих в полимерах под действием излучения, включая влияние модифицирования на радиационную стойкость. Приведено влияние введения наполнителей на электрические и механические характеристики полимеров. По итогам главы сформулирована цель работы и поставлены задачи исследования.

Во второй главе приведены основные параметры объектов исследования, описан способ изготовления полимерных нанокомпозитов на их основе. Представлены приборы и методики для исследования радиационной стойкости, отражательной способности, электропроводности и физико-механических характеристики исследуемых ПНК. Особое внимание уделено методикам изучения оптических свойств в вакууме на установке-имитаторе условий космического пространства «Спектр».

Третья глава посвящена исследованию оптических свойств в диапазоне 200 – 2500 нм ПП как до, так и после модифицирования наночастицами, а также изменениям этих свойств после облучения потоком электронов с энергией 30 кэВ. Облучение модифицированного наночастицами полипропилена приводит к изменениям оптических свойств в приповерхностном слое, толщиной порядка 10 мкм. При этом регистрируется высокая радиационная стойкость модифицированного полипропилена относительно исходного. Рассмотрено смещение края оптического поглощения полипропилена после модифицирования, которое объяснено значением ширины запрещенной зоны нанопорошков. Выполнено разложение полос поглощения в УФ, видимой и ближней ИК областях на элементарные составляющие с описанием природы каждой из них. Образование данных полос интерпретируется разрывом химических связей и образованием свободных радикалов в полипропилена после воздействия ускоренных электронов. Зависимость энергии полос поглощения радикалов от их массы подчиняется линейному закону. Определены наиболее эффективные типы наночастиц и их концентрация для улучшения радиационной стойкости полипропилена, изложены механизмы увеличения радиационной стойкости. Лучшим модификатором для увеличения стойкости полипропилена к воздействию электронов является нанопорошок SiO_2 , который среди исследуемых имеет наименьший размер частиц и обладает наибольшей удельной поверхностью. Дополнительно в главе приведены результаты рентгеноструктурного анализа нанопорошков и спектры пропускания полипропилена в ИК области от 400 до 4000 см^{-1} до и после модифицирования и облучения.

В четвертой главе представлены результаты измерений поверхностного сопротивления и механических свойств (прочности, относительного удлинения и предела текучести) исследуемых ПНК на основе полипропилена, модифицированного наночастицами до и после облучения электронами. Модифицирование привело к улучшению механических свойств, которое объяснено передачей напряжений от полипропилена к наночастицам, высокой адгезионной связью между компонентами, переходом полимера в систему тонких плёнок. Зарегистрировано снижение поверхностного сопротивления после облучения электронами, которое определяется образованием двойных сопряжённых связей, разрывом полимерных цепей, вследствие чего увеличивается количество свободных радикалов, свободных электронов и ненасыщенных связей. Определены подходящие наполнители и их концентрация в объёме полимера для улучшения электрической стабильности и механической прочности.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы. Диссертация является завершённым научным исследованием, в котором цель и поставленные задачи выполнены в полном объёме.

Личный вклад автора

В диссертационной работе представлены результаты, полученные непосредственно автором, либо при его участии. В совместных с другими соавторами работах автор выполнял определяющую роль в проведении экспериментальных исследований и обработке полученных результатов. Постановка задач исследований, анализ и интерпретация экспериментальных данных, формирование основных положений и выводов, выполненных совместно с научным руководителем, доктором физико-математических наук, профессором М.М. Михайловым.

Соответствие содержания диссертации указанной специальности

Структура и оформление диссертации и автореферата соответствуют установленным требованиям. По своей тематике диссертационная работа соответствует пунктам «Экспериментальное изучение физической природы и свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и, в том числе, материалов световодов как в твердом (кристаллы, поликристаллы), так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами» паспорта специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния (технические науки).

Соответствие автореферата основному содержанию диссертации

Содержание автореферата в полной мере отражает суть диссертационного исследования. Уровень апробации результатов работы соответствует высоким требованиям.

Список замечаний по диссертации и автореферату

1. В диссертации приведены достаточно надежные данные по рентгеноструктурному анализу исследуемых материалов, но следовало бы привести рентгеноструктурные данные, соответствующие исходному состоянию исследуемого полипропилена для подтверждения высказанного в разделе 3.2 утверждения: «...полипропилен не является полностью кристаллическим или аморфным...». Здесь также следует отметить, что в работе не приведены единицы измерений параметров элементарных ячеек исследуемых материалов (стр. 59 и 60)

2. В работе необходимо было бы подробно обосновать выбор используемых нанопорошков: ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 и ZnO ?

3. Необходимо было бы пояснить выбор используемого диапазона концентраций нанопорошков от 1 до 5 масс. % для модифицирования полипропилена?

В совокупности сделанные замечания не влияют на общее положительное заключение по диссертационной работе.

Заключение

Принимая во внимание вышеизложенное, считаю, что диссертационная работа Горончко Владимира Александровича «Оптические, электрические, механические свойства и радиационная стойкость полипропилена, модифицированного наночастицами оксидных соединений» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п.п. 2.1 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете. Название и содержание работы соответствуют паспорту специальности, а Горончко Владимир Александрович заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Я, Клопотов Анатолий Анатольевич, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук (01.04.07 - физика конденсированного состояния), профессор кафедры «Прикладная механика и материаловедение» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет»
Адрес: 634003, г. Томск, площадь Соляная, 2
Тел.: +7 (3822) 650723
E-mail: klopotovaa@tsuab.ru


(подпись)

Клопотов
Анатолий
Анатольевич

Дата «27» октября 2023 г.

ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»
Россия, 634003, г. Томск, площадь Соляная, 2,
телефон: +7 (3822) 65-32-61, электронная почта: canc@tsuab.ru, сайт: <https://tsuab.ru>

Подпись Клопотова Анатолия Анатольевича
заверяю

Ученый секретарь ФГБОУ ВО ТГАСУ


(подпись)

Какушкин Юрий
Александрович