

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию ДУБИНИНОЙ ОКСАНЫ ВАЛЕРЬЕВНЫ

**«Межфазные превращения на границе раздела «железо (сталь) – полимерный гель-электролит» и их использование для реставрации металлических объектов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности
02.00.04 – Физическая химия**

Полимерные органические гели обладают многочисленными преимуществами благодаря их способности проводить электрический ток, обеспечивать стабильность состава полимерной матрицы. Интерес к полимерным гелям обусловлен возможностью варьирования природой и составом компонентов матрицы, что позволит получать полимерные материалы с прогнозируемыми свойствами. Наличие жидкой фазы в полимерном геле позволяет вводить в него различные модификаторы и соответственно, варьировать свойства гелей. Из-за относительно узкой области применения полимерных гелей ряд их уникальных свойств остается малоизученным. В том числе мало изучена реакционная способность полимерных гелей по отношению к твердым телам, отсутствуют общие представления, описывающие механизм их взаимодействия. Такие разработки могут лечь в основу новых технологий, позволяющих решить ряд практических задач – реставрация, восстановление и очистка металлических объектов от продуктов коррозии. Изучение межфазных превращений на границе раздела полимерный гель-электролит – железо (сталь) является целью диссертации. В связи с вышеизложенным, *новизна* и *актуальность* диссертационной работы О.В. Дубининой не вызывают сомнения.

Дубинина Оксана Валерьевна представила диссертационное исследование по вышеуказанным вопросам в виде специально подготовленной рукописи, изложенной на 176 страницах машинописного текста и состоящей из введения, 6 глав, выводов; она включает 78 рисунков, 13 таблиц, список цитируемой литературы из 161 наименования.

Во *введении* обозначена проблема, решаемая в данной работе, обоснована актуальность выбранной темы исследований, сформулированы цель и задачи работы.

В *главе 1* приведен обзор ситуации, посвященный рассмотрению полимерных ионопроводящих гелей, их состава, структуры, электрических и механических свойств, а также механизмов взаимодействия функциональных групп полимера с металлами. Рассмотрены основные известные способы формирования фазового состава поверхности металлов, в том числе с участием полимеров.

В *главе 2* представлены экспериментальные методики синтеза полимерных гель-электролитов различных составов. Приведены многочисленные методы исследования полимерных гелей и металлов.

В *главе 3* представлено обширное исследование полимерных гелей на основе метакрилатных сополимеров, наполненных полиэтиленгликолем и низкомолекулярными ионогенными модификаторами (CF_3COOH и $\text{CF}_3\text{COONH}_4$): оценено влияния природы модификаторов на изменение структуры и свойств полимера. На основе полученных результатов предложены модели структуры полимерных гелей в зависимости от присутствия в них модификаторов различной природы.

В *главе 4* представлены результаты исследований, показывающие влияние природы металла и фазового состава поверхности на процессы, протекающие на границе раздела «железо (сталь) – полимерный гель-электролит». В работе выдвинуто предположение, что при взаимодействии гель-электролита с окисленной поверхностью железа ($\alpha\text{-Fe}$) и сталей (65Г, 0.8КП, 12Х18Н10Т) фазы Fe_2O_3 и FeOOH сорбируются полимерной матрицей и распределяются в геле в виде комплексных соединений и коллоидных частиц, при этом

скорость сорбции снижается в ряду Fe>65Г>0.8КП>12Х18Н10Т, что связано с увеличением содержания легирующих компонентов в сталях.

В *главе 5* представлены результаты расчетов электрохимических характеристик (потенциалы и токи коррозии) для процессов, протекающих на границе раздела «железо (сталь) – жидкий и гель-электролит». Показано, что в воде и ПЭГ значения потенциалов и токов коррозии выше для α -Fe, а в среде полимерного геля наблюдается обратная закономерность. Установлено, что полимерный гель-электролит обеспечивает большую скорость и селективность реакции восстановления оксида на поверхности железа при наложении внешнего электрического поля.

В *главе 6* на основе установленных закономерностей предложены методики очистки железосодержащих объектов (штык-нож середины 20-го века и деталь циклического ускорителя электронов) от продуктов коррозии. В основе методик лежат развитые в настоящей работе представления о процессах, протекающих на границе раздела «железо (сталь) – полимерный гель-электролит», способах управления реакциями на границе полимерного геля с исследуемой поверхностью.

К новым научным и практически важным результатам, полученным в данном диссертационном исследовании, можно отнести следующие:

1. Впервые на примере железа (α -Fe) и сталей марок 65Г, 0.8КП, 12Х18Н10Т изучены процессы, протекающие в отсутствие и при наложении внешнего электрического поля на межфазной границе металл (соединение металла) – ионопроводящая твердая композиция на основе метакрилатсодержащего полимера, ионогенного компонента и растворителя.

2. Доказано протекание сорбции в объем полимерного геля соединений металлов с поверхности железа и сплавов при непосредственном контакте.

3. Установлены отличия в механизме реакций, протекающих в среде полимерного геля и жидких электролитов: с увеличением содержания легирующего элемента в стали скорость коррозии уменьшается в водном электролите и возрастает в среде полимерного геля. На этой основе предложен новый вариант методики очистки и восстановления поверхности металлических объектов от продуктов коррозии. Возможность применения методик с полимерным гелем показана на примере реставрации поверхности штык-ножа середины 20-го века. Апробация методики проведена также в лаборатории № 41 Томского политехнического университета для очистки детали циклического ускорителя электронов в системе инспекционно-досмотрового комплекса, что подтверждено соответствующим актом.

Таким образом, диссертационное исследование *соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия*.

Основные результаты исследования, содержащиеся в диссертации О.В. Дубининой, докладывались на конференциях различного уровня. По теме диссертации опубликовано 10 работ, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах. *Автореферат* полностью раскрывает содержание диссертации.

Достоверность основных результатов, обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций сомнений не вызывает: автор грамотно использует сложные методы проведения исследований. В работе использован набор современного оборудования (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, растровая электронная микроскопия, вольтамперометрические методы).

Оформление диссертации соответствует установленным требованиям.

Общие замечания по диссертационной работе

1. В *главе 4.1*, когда обсуждается влияние высокой температуры на высоколегированную сталь 12Х18Н10Т, в результате которого атомы железа выходят из узлов кристаллической решетки и эти вакансии занимают атомами никеля, не вполне ясно поведение атомов другого легирующего компонента этой стали – хрома, содержание которого превышает количество добавки никеля, кроме того, хром является

более активным, чем никель, металлом.

2. На стр. 59 на рисунке 3.3 (метилцеллозольв) отсутствует кривая 1, соответствующая изменению массы полимерного геля состава ПММА-ПМАК-ПЭГ.

3. В главе 4.2 нарушен порядок рисунков 4.4 – 4.7, также по тексту диссертации имеются орфографические ошибки и опiski в нумерации рисунков.

Указанные замечания в основном имеют дискуссионный характер и не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации.

Диссертация Дубининой О.В. является *научно-квалификационной работой*, в которой содержатся основы для решения задачи, имеющей существенное значение для понимания механизмов процессов, протекающих на границе раздела «железо (сталь) – полимерный гель-электролит».

Диссертационная работа отвечает критериям *Положения о порядке присуждения ученых степеней*, а ее автор Дубинина О.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04- *Физическая химия*.

Старший научный сотрудник
Отдела структурной макрокинетики
Томского научного центра СО РАН,
кандидат химических наук

Магаева Анна Алексеевна

«05» декабря 2014 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Отдел структурной макрокинетики; Россия, 634021, г. Томск, проспект Академический 10/3. Телефон: (3822) 49-27-02; Электронная почта: maks@dsm.tsc.ru, maks@fisman.tomsk.ru; Сайт отдела: <http://dsm.tomsk.ru>

Подпись А.А. Магаевой заверено

Руководитель ОSM ТНЦ СО РАН



Максимов Юрий Михайлович