

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу 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

Актуальность. Полимерные гели находят широкое применение в науке и технике. Их используют в качестве сорбентов для осушки нефти и увлажнения грунтов, при создании чувствительных элементов датчиков, носителей медицинских препаратов и катализаторов, в качестве твердых электролитов в элементах питания и электрохимических устройствах. Наличие жидкой фазы в геле позволяет вводить в его состав различные модификаторы (соли, кислоты, растворители и др.), изменяя физические свойства, химическую активность и избирательность действия.

В тоже время реакционная способность гелей исследована недостаточно, в том числе на границе раздела «металл (соединение металла) – полимерный гель». Изучение взаимодействия веществ в данных системах будет способствовать не только расширению фундаментальных знаний, но и созданию новых подходов к решению практических задач, связанных с целенаправленным формированием фазового состава поверхности металла, восстановлением и очисткой металлических объектов, имеющих историческую ценность и промышленное значение.

Цель диссертационной работы заключалась в выявлении физико-химических закономерностей превращений, протекающих в отсутствие и при наложении электрического поля, на межфазной границе железо (сталь) – гель-электролит на основе метакриловых полимеров, наполненных полиэтиленгликолем и ионогенными компонентами, и разработке методики очистки металлической поверхности от продуктов коррозии.

Формулировка цели соответствует актуальности работы. Используемые в работе методы и методики, а также инструменты их реализации в полной мере позволяют решить поставленные задачи и добиться намеченного результата.

Содержание диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов, списка литературы, включающего 161 наименование, приложения. Работа изложена на 176 страницах, содержит 78 рисунков и 13 таблиц.

Во введении приведены обоснование актуальности, цель и задачи исследования, научная и практическая значимости диссертационной работы, защищаемые положения, структура работы.

В **Главе 1** описаны ионопроводящие полимерные композиции. Подробно обсуждается их состав, строение, а также электрические и механические свойства, влияние различных факторов. Значительное внимание уделено механизмам процессов в проводящих полимерных системах. Рассмотрены различные варианты взаимодействия функциональных групп макромолекул

полимеров с металлами и соединениями металлов. Приведены основные методы и способы формирования фазового состава поверхности металлов, примеры применения полимерных материалов для решения задач очистки и восстановления металлических поверхностей. Сделан вывод о широком использовании полимерных материалов для подготовки поверхности металлов к пайке, покраске, консервации. Отмечены достоинства полимерных систем: их растворы значительно менее токсичны, чем кислоты; они не требуют специальной утилизации и т.д. Показано, что физико-химические свойства полимерных гелей зависят от их состава и структуры. Выбор исходных компонентов и способов влияния на структуру требует дополнительных исследований, результаты которых могут повысить эффективность и избирательность действия полимерных гелей.

Во **2 главе** приведены характеристика и обоснование выбора объектов исследования. Описаны синтез полимерных гель-электролитов, способы приготовления полимерных пленок, методы и методики исследования.

В **3 главе** описано строение акриловых гель-электролитов, содержащих полиэтиленгликоль, трифторуксусную кислоту и ее соли. Приведены результаты исследования электрических свойств и растворимости полимерных гелей в органических растворителях. Высказаны предположения о процессах, протекающих при растворении, о влиянии модификаторов (CF_3COOH , $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ и др.) на растворимость и структуру полимерного геля. Представлены результаты влияния состава и природы полимерного геля на его электропроводность, структуру и термическую стабильность. Предложены модели структуры гель-электролитов, высказаны предположения об их сорбционной способности и характере взаимодействия компонентов полимерной системы с металлами.

В **4 главе** приведены результаты исследования межфазных превращений на границе раздела «металл (сталь) – полимерный гель-электролит» без наложения электрического поля. Рассчитаны электрохимические характеристики (потенциалы и токи коррозии) процессов, протекающих на границе раздела железо (сталь) – жидкий электролит и гель-электролит. Выявлено влияние фазового состава поверхности на процессы, происходящие на границе раздела металл (сталь) – полимерный гель-электролит. Установлены изменения структуры полимерного геля после контакта с поверхностью железа (сталей). Результаты подтверждены данными рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, ДСК, приведены оптические изображения поверхности железа и сталей. В итоге, установлено, что присутствие низкомолекулярных компонентов в полимерном геле усиливает процесс растворения окисленных форм железа и сталей марок 65 Г и 0.8 КП в полимерной матрице. В зависимости от природы низкомолекулярного компонента процесс сорбции окисленных форм металла протекает с различной скоростью. При попадании в гель окисленные формы металла образуют комплексы с функциональными группами полимера и с низкомолекулярными компонентами.

В **5 главе** приведены результаты исследования межфазных превращений на границе раздела «металл (сталь) – полимерный гель-электролит» при наложении

внешнего электрического поля. Приведены схемы электрохимических превращений железа и сталей марок 65 Г и 12Х18Н10Т в воде, в среде ПЭГ и полимерного геля, модифицированного CF_3COOH . Установлено, что полное удаление фазы FeNi с окисленной поверхности стали марки 12Х18Н10Т возможно при наложении на систему потенциала $E = -0,4 \text{ В}$.

В 6 главе приведены методики и результаты очистки железосодержащих объектов исторического и промышленного значения с применением полимерных гелей. В результате эксперимента показано, что методика с использованием геле-электролитов на основе метакриловых сополимеров может быть применена для очистки поверхности стали различных марок от продуктов коррозии. Использование гелей при обработке металлических поверхностей имеет ряд преимуществ: за счет пластичности пленок появляется возможность очистки объектов любой формы и размера; органический растворитель, входящий в состав матрицы, не является активным деполяризатором при коррозии; полимерные гели являются ионными проводниками, что позволяет применять наложение электрического поля для увеличения эффективности процесса очистки.

Научная новизна и практическое значение результатов исследования. В работе впервые на примере железа ($\alpha\text{-Fe}$) 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 (CF_3COOH и $\text{CF}_3\text{COONH}_4$) и растворителя.

Доказано протекание сорбции в объем полимерного геля соединений металлов с поверхности железа и сталей при непосредственном контакте. Показана значительная роль структуры полимерных цепей геля на протекание сорбции.

Определены основные стадии и выявлены особенности протекания процессов в среде полимерного геля и жидких электролитов. Установлено, что с увеличением содержания легирующего элемента в стали скорость коррозии уменьшается в водном электролите и возрастает в среде полимерного геля.

Результаты работы могут быть использованы при разработке новых методов очистки и целенаправленного формирования фазового состава поверхности железа и сталей различных марок. На основании полученных результатов предложен новый вариант методики очистки и восстановления поверхности металлических объектов от продуктов коррозии. Разработанная методика апробирована на примере реставрации поверхности штык-ножа середины 20-го века и детали циклического ускорителя электронов в системе инспекционно-досмотрового комплекса. Полученные результаты подтверждены актом об их апробации.

Методы и методики эксперимента. Исследование проведено на высоком научном уровне, с применением большого набора методов: рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, ИК-спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, термический анализ. Они реализованы на современном оборудовании.

Достоверность и апробация результатов. Результаты, изложенные в диссертационной работе, достаточно полно опубликованы в журналах, которые включены в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций и в других научных изданиях. Они представлены на Международных конференциях: Conducting Polymers. Formation, structure, properties and application (75th PMM) (Прага, 2011), Бутлеровское наследие – 2011 (Казань, 2011), Перспективы развития фундаментальных наук (Томск, 2006, 2011 – 2012) и Высокие технологии в современной науке и технике (Томск, 2014).

Достоверность результатов исследования подтверждается значительным объемом экспериментальных данных, сходимостью результатов параллельных исследований, соответствием полученных результатов общепризнанным физико-химическим закономерностям.

Научные положения и выводы теоретически обоснованы и не вызывают сомнения. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы.

Вопросы и замечания. При ознакомлении с результатами работы, изложенными в диссертации и автореферате, возникли следующие вопросы и замечания:

1. На чем основано и чем подтверждено утверждение о том, что в процессе получения полимерного геля преимущественно образуется смесь гомополимеров ПММА и ПМАК (стр. 55), далее в тексте диссертации говорится о сополимере?

2. Какие компоненты немодифицированного полимерного геля обеспечивают его электрическую проводимость? Почему Вы считаете, что увеличение количества ПЭГ в матрице и введение низкомолекулярных компонентов «закономерно повышают проводимость систем»?

3. Уточните, величину сопротивления (проводимости) составов, исходя из данных рисунка 1 (автореферат) и вывода 2?

4. Чем обусловлен выбор ПЭГ 200? Известны ли данные о влиянии молекулярной массы ПЭГ на свойства подобных систем и характеристики процессов?

5. Присутствует ли в системе мономерная форма метакриловой кислоты (в тексте говорится о взаимодействии карбоксильных групп метакриловой кислоты с ОН – группами ПЭГ, но она не упоминается при обсуждении модели геле-электролита)?

6. В ИКС полимерного геля полоса с максимумом 3378 см^{-1} связана с валентными колебаниями «свободной» ОН- группы ПЭГ. Что означает «свободной» в такой многокомпонентной системе? Полоса с максимумом 1668 см^{-1} в спектрах систем, содержащих трифторацетаты аммония, кадмия и цинка, вероятнее, связана с колебаниями координированного аниона.

7. Связывая скорость сорбции соединений железа с концентрацией легирующих компонентов в сталях различных марок (раздел 4.1), следовало бы привести подтверждающие экспериментальные данные или ссылки на них. Аналогично, для различных низкомолекулярных добавок (раздел 4.2).

8. Форма записи некоторых результатов (табл. 5.3) требует большей внимательности автора.

9. В автореферате не приведены результаты исследования составов, содержащих трифторацетаты цинка и кадмия, которые подробно рассмотрены в соответствующих разделах диссертации.

Следует отметить, что приведенные замечания не снижают ценности полученных соискателем результатов и значимости диссертационной работы в целом.

Заключение.

Диссертация Дубининой О.В. является актуальной научно-квалификационной работой, в которой в результате систематического исследования взаимодействий веществ, протекающих в отсутствие и при наложении внешнего электрического поля, на межфазной границе металл (соединение металла) – ионопроводящая твердая композиция, приготовленная на основе метакрилового полимера, содержащая трифторуксусную кислоту, ее соли и органические растворители, решены задачи, имеющие важное значение для развития физической химии. Полученные результаты могут быть использованы для целенаправленного формирования фазового состава поверхности железа и сталей различных марок, очистки и восстановления металлических объектов, имеющих историческую ценность и промышленное значение.

Диссертация является законченным самостоятельным исследованием, выводы и рекомендации основаны на большом и достоверном экспериментальном материале. Сочетание научной новизны и практической значимости позволяет заключить, что диссертационная работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» № 842, утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Дубинина Оксана Валерьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Оппонент

Доцент кафедры аналитической химии, доктор химических наук, доцент
«01» декабря 2014 г.

Смагин Владимир Петрович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет», 656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, www.asu.ru. тел. (3852)367047, dekanat@chem.asu.ru

Подпись В.П. Смагина заверяю
Ученый секретарь АлтГУ



Деминова Марина Александровна