

**Отзыв официального оппонента
на диссертацию А.А. Силаевой «Медь-полимерные покрытия, получаемые
методом катодного электроосаждения», представленную на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 –
Технология и переработка полимеров и композитов**

В настоящее время металлополимерные материалы являются предметом интенсивных исследований благодаря сочетанию целого ряда уникальных свойств, обусловленных наличием металлосодержащего компонента (электрофизические, магнитные, оптические, электронные и ряд других свойств) и, с другой стороны, полимерной матрицей, обеспечивающей механические, пленкообразующие, адгезионные и другие характеристики. В последние годы интерес к металлополимерам заметно возрос благодаря возможности получать на их основе перспективные нанокompозитные материалы, в частности, в качестве антикоррозионных покрытий, в которых защитные свойства полимерного покрытия дополняются протекторными свойствами нанодисперсной фазы.

В этой связи диссертационная работа Силаевой А.А., посвященная получению медь-полимерных покрытий *in situ* в одном технологическом процессе с использованием метода катодного электроосаждения водорастворимого аминосодержащего олигомерного пленкообразователя в присутствии ионов меди, а также изучению процесса и свойств получающихся покрытий является **актуальной** и своевременной. **Научная новизна** работы заключается в разработке инновационной стратегии формирования нанокompозиционного покрытия методом катодного электроосаждения, заключающегося в одновременном осаждении эпоксиаминного полимера и металла в едином технологическом процессе. Предлагаемый подход позволяет сочетать преимущества катодного электроосаждения в возможности устранения электрохимического растворения металла и электрохимического окисления полимерной матрицы и эффективного контроля формирования наноструктур. Диссертационная работа отличается комплексным характером решаемых задач: от выявления оптимальных условий и состава лакокрасочной

металлополимерной композиции, исследования механизма электроосаждения при формировании медь-полимерных покрытий и изучения влияния компонентов электролита на процесс электроосаждения до изучения физико-механических и теплопроводящих свойств медь-полимерных покрытий.

Диссертационная работа включает в себя введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, выводы и список цитируемой литературы (85 наименований). Во введении приводится состояние вопроса в изучаемой области, обосновывается актуальность проблемы, сформулированы цели и конкретные задачи диссертационной работы. В литературном обзоре достаточно подробно рассмотрены общие вопросы получения лакокрасочных покрытий методом электроосаждения полимерных электролитов, основные механизмы реакций анодных и катодных процессов. Анализируются преимущества и ограничения метода электроосаждения для получения лакокрасочных покрытий. Подчеркивается высокая производительность и эффективность используемого метода и его экологическая безопасность. Детально рассмотрены основные факторы, влияющие на состав и структуру осаждаемого покрытия, включая природу и состояние поверхности защищаемого металла, коагулирующую способность полимерного электролита, рН среды, характер анодных и катодных процессов. Отдельные разделы литературного обзора посвящены обсуждению гальванических процессов получения металлических покрытий. Сделан вывод о том, что процессы, которые протекают при электроосаждении полиэлектролитов, могут служить основой для получения металл-полимерного покрытия *in-situ*, когда наночастицы металла формируются в ходе электрохимического восстановления в среде низкомолекулярного полимера, затем происходит формирование наноструктурированного металл-полимерного покрытия при термоотверждении.

Поскольку объектом исследования диссертационной работы являются нанокomпозиционные полимерные материалы, в работе проведен анализ разработанных методов их синтеза, особенностей их строения и свойств. Выделено не только несколько основных подходов получения таких

материалов, но отмечены их преимущества и недостатки. Сделан вывод о том, что предпочтительными методами синтеза полимерных нанокомпозитов являются методы *in situ*, когда синтез наночастиц металлов из соответствующего прекурсора проводится непосредственно в полимерной матрице или способы, совмещающие синтез и наночастиц и формирование полимерной матрицы одновременно. Подчеркнуто, что большинство синтетических методов предусматривает наличие нескольких стадий процесса получения композитов. В связи с этим, получение наименее трудоемким способом органо-неорганических композитов с повышенным содержанием равномерно распределенного в полимерной матрице нанодисперсного компонента является актуальной задачей. Отдельное внимание уделено анализу вопросов, касающихся синтеза наночастиц биогенных металлов, включая Cu, Ag и др., их антибактериальным и фунгицидным свойствам.

В качестве наиболее важных результатов диссертационной работы отметим следующие. С целью получения лакокрасочных материалов с улучшенными характеристиками разработана инновационная технология формирования металлополимерных функциональных покрытий совместным катодным электроосаждением полиэлектролита и солей металла из общего электролита, что может явиться новым методом получения *in situ* наночастиц металла в полимерной матрице лакокрасочного покрытия. Преимущество такого подхода заключается в широкой возможности регулирования состава, структуры и свойств получаемых покрытий, а также в возможности введения в реакционную среду прекурсоров наночастиц металлов, для того, чтобы совмещать их синтез на стадии формирования лакокрасочного покрытия. Установлено, что медь-полимерные покрытия при сохранении хорошей адгезии и эластичности превосходят полимерные покрытия по твердости и прочности, являются стойкими к действию коррозионной среды и обладают улучшенной теплопроводностью. Проведены систематические исследования технологических режимов получения металлополимерных покрытий, включая оптимальные составы композиций, величины оптимального напряжения (180 - 200 В), концентрацию соли металла (18 ммоль/л) и т.д. Разработанные

технологические режимы получения нанокomпозиционного материала покрытия позволяет эффективно регулировать их механические и функциональные свойства. Показано, что для медь-полимерных покрытий коэффициент теплопроводности превышает коэффициент для полимерных покрытий в 1,5-1,9 раза, что с учетом уменьшения толщины покрытия приводит также к увеличению общего количества теплоты, передаваемого через поверхность покрытия. Важным моментом является тот факт, что с увеличением твердости металлополимерного покрытия по сравнению с полимерным, не происходит изменений деформационно-прочностных характеристик полимерной матрицы, что объяснено структурирующим эффектом нанодисперсной фазы. Примечательно также то, что процесс термоотверждения медь-полимерного покрытия начинается примерно на 40 °С раньше по сравнению с полимерным покрытием, что объяснено каталитическим действием меди на процессы сшивки полимера и подтверждено данными гель-фракционного анализа. Интересными являются результаты, полученные при изучении коррозионной стойкости металлополимерных покрытий. Снижение скорости коррозии металлических подложек с медь-полимерным покрытием по сравнению со скоростью на подложках с полимерным покрытием свидетельствует о протекторном вкладе нанодисперсной фазы. Более того, это является косвенным доказательством того, что восстановление ионов меди происходит в объеме полимерного электролита и при формировании металлополимерного покрытия отдельного отложения меди на поверхности защищаемого металла не происходит.

В качестве замечаний можно отметить следующее.

1. При изучении механизма электроосаждения при формировании металлополимерных покрытий следовало бы более детально рассмотреть электрохимические процессы, протекающие в прикатодном пространстве: насколько реакции электрохимического восстановления в объеме полиэлектролита конкурентноспособны с восстановлением меди на поверхности электрода; в виде каких восстановленных форм находится медь в составе металлополимерного покрытия.
2. Экспериментальные данные указывают на то, что с увеличением концентрации соли металла в электролите снижается скорость осаждения полиэлектролита. Хотелось бы иметь комментарии к этой особенности.
3. Известно, что коррозионная защита металлических субстратов органическими покрытиями зависит от многих факторов, включая качество покрытия, в т.ч. электрические, химические, механические свойства полимера, адгезионные характеристики и др. В этой связи представляло бы интерес

проанализировать факторы, способствующие улучшенной коррозионной стойкости медь-полимерных покрытий.

4. Реакции гальванического замещения в биметаллических системах затрудняют контроль состава и дисперсности системы. Представляло интерес анализ структур биметаллических фаз металлополимерного покрытия, формирующихся в условиях электрохимического осаждения.

5. К сожалению, в тексте диссертации встречаются опечатки, несогласования, неудачные выражения и неточности типа «грибов *E. coli* и *S. aureus*», «длинной волны Де Бройля» и т.д. На кривых к графикам не указаны доверительные интервалы, подписи к рисункам и таблицам столь лаконичны, что только нужно догадываться, о каком конкретном образце или условиях эксперимента идет речь.

Высказанные замечания имеют частный характер и не влияют на общую положительную оценку проведенной работы.

Диссертационная работа Силаевой Анны Александровны представляет собой законченную квалификационную работу, в которой изложены новые технические решения, которые вносят вклад в развитие технологий получения новых металлополимерных покрытий.

Работа соответствует паспорту специальности 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов, в части п. 2 «Физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие стадии синтеза полимеров и связующих, смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий, их последующей обработки с целью придания специфических свойств и формы» и п. 3 «Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, молекулярно-массовых характеристик, коллоидных свойств системы полимер – пластификатор – наполнитель в зависимости от состава композиций и их структуры химическими, механическими, электрофизическими, электромагнитными, оптическими, термическими-механическими и др. методами».

Научная и практическая значимость работы определяется тем, что установлена принципиальная возможность получения моно- и биметаллических полимерных покрытий в едином технологическом процессе методом электроосаждения, представляющих практический интерес для получения эффективных лакокрасочных материалов различного функционального назначения. Технология получения медь-полимерных покрытий и состав композиции для их получения защищены патентом РФ. Для наполненной

пигментом медь-полимерной композиции разработан технологический регламент на ее применение.

Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации.

Диссертация Силаевой по актуальности темы, новизне полученных результатов, научному и практическому значению соответствует требованиям п. 9-14 "Положения о присуждении ученых степеней" (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации – Силаева Анна Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН)

Заведующий лабораторией металлополимеров, доктор химических наук,
специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения, без звания

Джардималиева Гульжиан Исаковна

09 августа 2019 г.

Подпись зав.лаб. д.х.н. Г.И. Джардималиевой заверяю:

Ученый секретарь ИПХФ РАН

доктор химических наук



Б.Л. Психа

Почтовый адрес: 142432. г. Черноголовка, Московская обл., пр. акад. Семенова, 1.

Тел.: +8 (49652) 27781, e-mail: dzhardim@icp.ac.ru