

УТВЕРЖДАЮ

Проректор - начальник управления
научной политики

Федерального государственного
бюджетного учреждения высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»,
доктор физ.-мат. наук, профессор



А.А. Федянин

«*26*» *04* 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Ковалец Натальи Павловны «Механические и электрофизические свойства композитов и нанокompозитов полимер/металл, полученных матричным синтезом на трековых мембранах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация Ковалец Натальи Павловны «Механические и электрофизические свойства композитов и нанокompозитов полимер/металл, полученных матричным синтезом на трековых мембранах» посвящена исследованию особенностей разрушения и процесса деформации, электрических и оптических свойств композитов двух типов на основе полимерных трековых мембран: при заполнении пор металлом и металлизации поверхности трековой мембраны, а также возможным техническим применениям полученных композитов.

Микро и нано-композиты, в которых металлические частицы импрегнированы в полимерных матрицах, находят свое применение в огромном количестве современных технологий, например, при создании различных электропроводящих композиционных материалов для нагревательных панелей. Один из способов регулируемого создания композитных материалов полимер-металл является матричный синтез на базе трековых мембран (ТМ) с электрохимическим заполнением пор ТМ различными металлами. Преимуществами использования ТМ в качестве матриц при создании композитов на их основе являются калиброванность пор по размерам, а также возможность варьировать в процессе создания их поверхностную плотность, диаметр и ориентацию. Особенностью композитов ТМ/металл является то, что во всех случаях полученный композит или вторичная структура, созданная на их основе, неизбежно наследует основные геометрические параметры системы пор

исходных полимерных трековых мембран. Это позволяет получать разнообразные микро- и наноструктурные материалы, перспективные для использования во многих современных технических устройствах. Несмотря на большое число работ в этой области, механические свойства композитов ТМ/металл не были ранее систематически исследованы. Однако, вопрос изучения механических свойств таких композитов представляется актуальным, так как именно механические свойства во многом определяют возможность их использования в технике.

Таким образом, **научная и практическая значимость** работы Н.П. Ковалец определяется тем, что в ней решен ряд задач по получению металл-полимерных композитов с хорошей поверхностной проводимостью, отражательной способностью и достаточно прочной связью полимер/металл, исследованию их механических свойств (прочности) и описанию физических механизмов их разрушения. Понимание роли взаимодействия полей механических напряжений вокруг полностью или частично заполненных металлом пор ТМ позволяет контролировать механические и электрофизические свойства композита. Результаты работы имеют множество приложений и могут быть рекомендованы для использования в научных организациях, ведущих исследования в области полимерных микро- и нанокомпозитов, а также в области фотоники, таких как МГУ, МПГУ, ФИАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ИСПМ РАН и др.

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и выводов в диссертации Н.П. Ковалец основывается на использовании современных экспериментальных методов исследования.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, перечня публикаций автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы.

Во **Введении** сформулирована актуальность темы диссертации, цель работы и решаемые задачи, обоснована научная новизна, значимость результатов работы, защищаемые положения, обоснована достоверность полученных результатов, описана апробация работы, а также личный вклад автора.

Глава 1 содержит литературный обзор по теме диссертационной работы. Ввиду того, что прочность есть один из важных факторов при выявлении возможного применения материала, охарактеризована проблема прочности и роли дефектов в разрушении. Описаны перспективные направления исследования в области использования ТМ в качестве матриц для синтеза композитов полимер/металл и вторичных металлических структур, в том числе как ГКР-активных поверхностей.

Глава 2 посвящена методологии матричного синтеза композитов ТМ/металл, описанию экспериментальных методов исследования. Показаны оригинальные установки для синтеза и растяжения образцов в поле зрения микроскопа.

В **Главе 3** приведены результаты механических исследований композитов ТМ/металл при изменении таких параметров, как тип осаждаемого металла, поверхностная плотность пор и диаметры пор, ориентация системы пор к поверхности полимерной пленки. Автором подтверждена роль пор как концентраторов напряжений, взаимодействия полей упругих напряжений вокруг пор, эволюции формы поры в процессе растяжения. Для металлизированных ТМ с частичным заполнением пор металлом доказано условие для сохранения электропроводности и отражательной способности при растяжении, а именно уменьшение размеров пор и увеличение их плотности в пределах, обеспечивающих среднее расстояние между порами более пяти их диаметров.

Глава 4 посвящена получению и исследованию поверхностей для регистрации усиления сигнала ГКРС: система нано- и микротрещин в поверхностном слое металлизированной полимерной пленки, полученная в результате однократно растянутой металлизированной серебром или золотом ТМ, либо нанесенная контролируемым образом с использованием индентора. Инденторная техника дает возможность моделировать возникновение «горячих точек» на берегах микротрещин. Описана и запатентована методика регистрации трещин на металлической поверхности с помощью ГКР-спектроскопии.

В **Главе 5** теоретически рассчитан энергетический критерий слипания нанопроволок, синтезированных на основе ТМ. Критерий включает характеристики материала (модуль упругости и поверхностную энергию) и самих нанопроволок (радиус и среднее расстояние между ними).

В **заключении** сформулированы основные результаты диссертации.

В качестве основных результатов диссертационной работы можно выделить следующие:

1. Систематизированы результаты по прочности композитов ТМ/Cu и ТМ/Ni, полученные методом матричного синтеза при вариации характеристик матрицы и типа осажденного металла.
 2. Доказано, что прочность исследованных композитов определяется локальными перенапряжениями на заполненных металлом порах. Этим же фактором объясняется увеличение прочности синтезированных композитов в случае системы наклонных параллельных пор по сравнению с порами, перпендикулярными поверхности. Прочности композита меньше по сравнению с прочностью соответствующей ТМ и объясняется особенностями эволюции формы поры и величины концентрации напряжения при растяжении.
 3. Продемонстрирована существенная роль взаимодействия полей упругих напряжений вокруг частиц наполнителя при малых расстояниях между ними.
1. Получены зависимости прочности металлизированной ТМ от скорости растяжения, позволяющие оценить вклад покрытия в механические свойства этого композита. С увеличением толщины покрытия разрывная деформация снижается, а прочность металлизированной ТМ увеличивается.

2. Впервые показана возможность высокоэффективного усиления сигнала комбинационного рассеяния света (эффект ГКРС с коэффициентом усиления вплоть до 10^4 раз) на системе нано- и микротрещин в поверхностном слое металлизированной плазмонными металлами и растянутой трековой мембраны либо при нанесении с помощью индентора микроцарапин на металлизированную полимерную пленку.

3. Разработан энергетический критерий, представляющий собой эффективный метод описания процессов слипания нанопроволок. Включение характеристик как нанопроволок, так и материала, из которого они состоят, делает модель универсальной. Успешные расчеты и соответствие результатов экспериментам с Ag, Ni, Fe НП, а также возможность обобщения на микро- и наномеханизмы в различных средах, подчеркивают перспективность предложенного подхода.

По тексту диссертации можно сделать следующие **замечания**:

1. При обсуждении зависимостей прочности композитов ТМ/металл, а также влияния размеров, плотности и наклона пор на механические свойства композитов не всегда можно четко проследить наблюдаемые закономерности. Возможно, было бы полезно добавить в текст диссертации и материалы презентации какую-то наглядную обобщающую таблицу.

2. Как написано в первом абзаце раздела 4.3 «ГКР на микроцарапинах в металлизированной полимерной пленке», проводимые эксперименты и расчеты были проведены в том числе с целью «смоделировать микротрещины, естественно возникающие при деформации металлизированной трековой мембраны, системой микроцарапин, контролируемо наносимых на металлизированную поверхность полимерной пленки». Однако, к сожалению, описание постановки задачи и результатов не вполне позволяют провести их сопоставление с результатами, изложенными в разделах 4.1 и 4.2, посвященных изучению ГКР на естественно возникающих при растяжении металлизированных ТМ микротрещин. Логично было бы, например, выбирая период нанесения микроцарапин сравнить его с размерами областей растрескивания. Кроме того, в качестве анализируемых веществ в случае микротрещин и микроцарапин были использованы растворы различных красителей. В одном случае малахитового зеленого, в другом родамина (R6G). Хотя, казалось бы, было бы логично проводить сравнительные исследования с использованием одного и того же красителя. Хотелось бы, чтобы из текста работы была более понятна взаимосвязь проведенных экспериментов и расчетов.

3. В тексте присутствует некоторое количество опечаток и стилистических погрешностей.

Отмеченные замечания не влияют на общую высокую положительную оценку работы и не снижают научную значимость полученных результатов.

По теме диссертации опубликовано 10 работ в рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus, зарегистрирован 1 патент. Кроме того, полученные результаты неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях.

Диссертационное исследование Ковалец Натальи Павловны «Механические и электрофизические свойства композитов и нанокompозитов полимер/металл, полученных матричным синтезом на трековых мембранах» представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор, Ковалец Наталья Павловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации и правильно отражает основные результаты и выводы работы.

Доклад Н.П. Ковалец по материалам диссертации был заслушан на научном семинаре факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ имени М.В.Ломоносова 5 апреля 2024 года.

Отзыв составлен доцентом факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ имени М.В.Ломоносова, к.ф.-м.н. И.Р. Насимовой. Отзыв одобрен на семинаре факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ имени М.В.Ломоносова 18 апреля 2024 года.

Зам. декана факультета фундаментальной
физико-химической инженерии
МГУ имени М.В. Ломоносова, доцент
кандидат физико-математических наук,
тел. +7(916)649-66-35
e-mail: nasimova@polly.phys.msu.ru



подпись

/Ирина Рашитовна Насимова/

Адрес: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (Факультет фундаментальной физико-химической инженерии), 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 51.

Список основных публикаций сотрудников ведущей организации (Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова) по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Metal-organic frameworks as the basis for new-generation functional materials / Gorbunova Yu G., Fedin V.P., Blatov V.A. // Russian Chemical Review. 2022, V. 91, № 4, P. 5050.

2. Functionalized heterocycle-appended porphyrins: catalysis matters / Abdulaeva Inna A., Birin K. P., Polivanovskaia D. A., Gorbunova Yu. G., Tsivadze A. Yu // RSC advances. 2020, v. 10, p. 42388-42399.

3. Electrochemical, Spectroelectrochemical and Structural Studies of Mono- and Diphosphorylated Zinc Porphyrins and Their Self-Assemblies / Yuanyuan F. Xiaoqin J., Kadish K.M., Nefedov S.E., Kirakosyan G.A., Enakieva Yu.Y., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Y., Christine S., Alla Bessmertnykh-Lemeune, Roger G. // Inorganic Chemistry. 2019, V. 58, № 7, P. 4665-4678.

4. Plasmon-enhanced light absorption at organic-coated interfaces: collectivity matters / Zvyagina A.I., Ezhov A.A., Meshkov I.N., Ivanov V.K., Birin K.P., Burkhard K., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A. Yu., Arslanov V.V., Kalinina M.A. // J. Mater. Chem. C. 2018, V.6, P.1413-1420.

5. Modulation of transversal conductivity of europium (III) bisphthalocyaninate ultrathin films by peripheral substitution / A.V. Shokurov, D.S. Kutsybala, A.G. Martynov, O.A. Raitman, V.V. Arslanov, Yu.G. Gorbunova, A. Yu Tsivadze, S.L. Selektor // Thin Solid Films. 2019, V. 692, P.137591.

6. Porous porphyrin-based metal-organic frameworks: synthesis, structure, sorption properties and application prospects / Gorbunova Yu.G., Enakieva Yu.Yu., Volostnykh M.V., Sinelshchikova A.A., Abdulaeva I.A., Birin K.P., Tsivadze A.Yu. // Russian Chemical Reviews. 2022, V. 91, № 4, P. 5038.

7. Ultrasensitive Optical Fingerprinting of Biorelevant Molecules by Means of SERS-Mapping on Nanostructured Metasurfaces / Kozhina E., Bedin S., Martynov A., Andreev S., Piryazev A., Grigoriev Yu., Gorbunova Yu., Naumov A. // Biosensors. 2022, V.13, № 1, P.46.

8. Nanostructured Aluminum Oxyhydroxide—A Prospective Support for Functional Porphyrin-Based Materials / Korobkov S.M., Birin K.P., Khodan A.N., Grafov O.Yu., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu // International Journal of Molecular Sciences. 2023, V.24, № 15, P. 12165.

9. Fluorescence Quenching of Carboxy-Substituted Phthalocyanines Conjugated with Nanoparticles under High Stoichiometric Ratios / Gvozdev D.A., Solovchenko A.E., Martynov A.G., Yagodin A.V., Strakhovskaya M.G., Gorbunova Y.G., Maksimov E.G. // Photonics. 2022, V. 9(9), P. 668.