

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу *Саклаковой Екатерины Вадимовны* на тему «Металлосодержащие углеродные материалы. Получение и свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Актуальность диссертационной работы Саклаковой Е.В. определяется тем, что она посвящена решению важной проблемы – получению металлосодержащих углеродных материалов, обладающих комплексом бактерицидных свойств и повышенной электропроводностью.

Возможности применения наночастиц металлов для диагностики и лечения различных (в том числе онкологических) заболеваний, а также в иммунохимических методах исследования уже активно изучаются в новом направлении экспериментальной медицины, получившем название «Наномедицина». Но для того, чтобы использовать новые материалы, обладающие бактерицидными свойствами, их нужно получить и изучить их особенности. Тема выполненной диссертационной работы в сегодняшний момент эволюции человечества имеет особую актуальность, поскольку мы постоянно сталкиваемся с новыми вызовами, связанными с неблагоприятной эпидемиологической обстановкой и появлением новых опасных инфекций.

Создание полимерных композитов, обладающих высоким комплексом свойств и повышенной электропроводностью, позволит существенно расширить их использование, например, в таких стратегически значимых направлениях, как при создании антирадарной авиационной и ракетной техники.

Структура диссертации: работа изложена на 188 страницах, содержит 68 рисунков, 28 таблиц, состоит из введения, шести разделов, заключения,

списка литературы, который включает 229 библиографических наименований, и 4 приложений.

Цель работы согласуется с актуальностью поставленной проблемы, состоит в разработке новых металлосодержащих углеродных материалов, обладающих комплексом свойств, который позволяет использовать их в различных областях науки и техники.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- выявлены некоторые закономерности и механизмы процесса сорбции висмута и серебра на различных углеродных материалах из водных растворах их солей. Различными взаимодополняющими методами установлено, что адсорбция висмута имеет сложный механизм и включает в себя физическую адсорбцию, ионный обмен и окислительно-восстановительную адсорбцию.

- впервые получены висмутсодержащие углеродные материалы, в структуре которых висмут находится в виде нано- и микрочастиц;

- впервые установлено, что углеродные материалы, содержащие наноразмерные частицы висмута, обладают высокой бактерицидной активностью. Показано, что из всех полученных металлосодержащих углеродных материалов наибольшей бактерицидной активностью обладает препарат на основе терморасширенного графита, содержащий наночастицы висмута.

- установлено, что снижение электрического сопротивления у висмутсодержащих углеродных материалов, существенно превосходит снижение сопротивления серебросодержащих углеродных материалов;

- различными современными взаимодополняющими методами исследована структура и свойства исходных и металлосодержащих углеродных материалов. Показано, что частицы висмута образуются не только на поверхности, но и во всем объеме углеродного материала, о чем свидетельствует уменьшение удельного объемного электрического сопротивления углеродного материала с малым содержанием висмута, не поддающимся обнаружению методом электронной микроскопии относительно исходных углеродных материалов.

Практическая значимость работы заключается в том, что:

- разработаны несколько методов получения металлосодержащих углеродных волокон (методами самопроизвольного, термического и гидразингидратного восстановления);

- установлены высокие бактерицидные свойства разработанных висмут- и серебросодержащих углеродных материалов на примере бактериальных культур *Staphylococcus aureus* (стафилококк золотистый) и *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка);

- экспериментально доказана эффективность использования висмутсодержащих углеродных дисперсий в качестве токопроводящих наполнителей в полимерных композитах;

- в производственных условиях осуществлена наработка укрупненной партии висмут- и серебросодержащих углеродных волокнистых материалов для фильтров воздухоочистки.

Достоверность полученных результатов очевидна, так как исследования проведены с применением комплекса взаимодополняющих современных, а также гостированных методов и подтверждена воспроизводимостью и взаимодополняемостью статистически обработанных результатов экспериментов

Основные результаты исследований.

Во введении сформулированы и обоснованы актуальность проблемы и цель исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В литературном обзоре (глава 1) проведен анализ научно-технической информации в области углеродных сорбентов – активированных углеродных волокон, углеродных нанотрубок, терморасширенного графита и технического углерода, приведена информация по особенностям их структуры и свойств. Далее автором рассмотрены различные способы модификации углеродных материалов металлами, в том числе, такими как физическое напыление, химическое

осаждение из растворов и из газовой фазы, электроосаждение, золь-гель процесс, химическое присоединение (обмен) ионов или комплексов металлов с последующим восстановлением или термическим разложением, реакции в твердой фазе, реакции типа твердое тело – газ и некоторые другие химические процессы. Автором приводится подробный анализ способов введения металлов в состав углеродных волокнистых материалов.

Особое внимание автор уделил оценке областей применения металлсодержащих углеродных материалов. Так, в гл. 1 приводится анализ направлений использования серебро-, медь-, цинк- и висмутсодержащих углеродных композитов и имеющиеся сведения об их бактерицидных свойствах.

Глава 1 заканчивается выводами, исходя из которых сформулирована цель и задачи диссертационного исследования.

В главе 2 автором представлены объекты, методы и методики исследования. В качестве объектов исследования выбраны активированные углеродные волокна, углеродные нанотрубки, терморасширенный графит, технический углерод и соли висмута, цинка, меди и серебра. Дано описание использованных при выполнении работы методов и методик: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеноспектрального микроанализа, сканирующей электронной микроскопии и др.

Глава 3 посвящена предварительной оценке величины и механизмов адсорбции ионов металлов активированными углеродными волокнами. Установлены различия в адсорбции соединений металлов, которые, как предполагает автор, могут быть связаны с различными механизмами их поглощения. Так, экспериментально доказано что соединения серебра и висмута сорбируются углеродными материалами в наибольшей степени, а сорбция этими же материалами соединений меди и цинка существенно ниже.

Глава заканчивается выводом о том, что наиболее перспективными металлами для модификации углеродных материалов являются висмут и серебро, а наиболее подходящими углеродными материалами для модификации следует считать активированные углеродные волокна и терморасширенный графит.

В главе 4 исследуется влияние химической структуры поверхности углеродных материалов на адсорбцию ионов металлов на немодифицированных и модифицированных путем окисления или восстановления углеродных сорбентах.

В результате проведенных исследований показано, что активированные углеродные волокна, в силу структурных особенностей, обладают большими, по сравнению с терморасширенным графитом, объемами сорбционного пространства и величиной удельной поверхности, что может свидетельствовать в пользу их высокой сорбционной активности.

Глава заканчивается выводом о различии сорбционных характеристик активированных углеродных волокон и терморасширенного графита. Электропроводность металлосодержащих углеродных материалов в ходе окисления несколько снижается, а при восстановлении несколько повышается.

Кроме того, модификация окислением не приводит к существенному изменению морфологии активированных углеродных волокон, а в терморасширенном графите происходит раскрытие графитовых плоскостей.

В главе 5 приводятся результаты исследований по влиянию таких факторов как концентрация ионов в растворе, продолжительность адсорбции, температура, химическая структура поверхности углеродного материала и его природы на адсорбцию ионов висмута и серебра.

Проведенный экспериментальный анализ влияния различных факторов на адсорбцию ионов металлов позволил автору предположить следующие механизмы взаимодействия УМ с ионами:

- висмут, по-видимому, поглощается углеродными материалами, особенно при низких температурах, за счет физической адсорбции; вместе с тем, наблюдается ионообменная сорбция; Кроме того, часть висмута может адсорбироваться углеродными материалами за счет восстановительной адсорбции.

- серебро на 87 % поглощается углеродными материалами за счет окислительно-восстановительной адсорбции.

В главе 6 проводится оценка характеристик разработанных углеродных материалов - антибактериальной активности и удельного объемного электрического сопротивления.

Автором показано, что размер частиц металлов зависит от их содержания на поверхности углеродных материалов. Чем больше их концентрация на поверхности, тем более крупные частицы металлов образуются.

Кроме того, введение нано и микрочастиц металлов в углеродные материалы придает им бактерицидные свойства. Введение висмута позволяет получить более бактерицидно-активные материалы по сравнению с серебросодержащим материалом..

Введение наночастиц металлов висмута и серебра позволяет снизить удельное объемное электрическое сопротивление разработанных композитов. Висмутсодержащие активированные углеродные волокна обладают удельным объемным электрическим сопротивлением на 2 порядка ниже, а серебросодержащие - в 1,5 раза чем исходные.

Показано, что размер частиц металлов зависит от их содержания на поверхности углеродных материалов, чем больше их концентрация на поверхности, тем более крупные частицы металлов образуются.

По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 5 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, работа широко обсуждена на конференциях различного уровня.

Диссертационная работа изложена хорошим техническим языком, материал систематизирован и логически выстроен.

Автореферат отражает основное содержание диссертации. Название работы, цель, актуальность, научная новизна, практическая значимость и выводы не противоречат друг другу.

По работе имеются следующие замечания:

1. На странице 79 диссертационной работы описывается способ восстановления абсорбированных ионов висмута до металлического состояния за счет

взаимодействия с углеродом АУВ в инертной среде путем термообработки. На мой взгляд это достаточно спорный способ, поскольку углерод в волокнах находится в шитом состоянии и химически инертен.

2. На странице 84 диссертационной работы автором неверно указана единица измерения объема сорбционного пространства – г/см³.

3. Достаточно спорным является утверждение автора, приведенное на стр. 87 диссертационной работы о том, что «снижение объема сорбционного пространства с 0,6 до 0,5 см³/г и удельной поверхности с 1260 до 1140 м²/г, что связано с удалением молекул воды с поверхности, что открывает доступ к порам волокна». Открытие доступа к порам волокна должно приводить к увеличению удельной поверхности, а не ее снижению.

4. При описании морфологии металлосодержащих углеродных материалов (стр.125) не совсем удачен использованный термин – «конгломерат». Под понятием «конгломерат» обычно подразумевают механическое соединение разнородных частей. В данном случае, на мой взгляд, более уместно использовать термин «агломерат» или «агрегат».

5. Не совсем понятно полное исчезновение бактерицидных свойств у модифицированного висмутом ТРГ при концентрации ТРГВі 800 мг/г.

6. Не совсем удачно, на мой взгляд, использование термина «схлопывание» в предположении, что в процессе окисления «происходит схлопывание микропор в более крупные» (стр. 87 диссертационной работы). Под схлопыванием обычно понимают уменьшение, сокращение, а не увеличение размера (размера пор в данном случае).

7. В рецензируемой работе имеются описки (ошибки) орфографического и синтаксического характера.

Необходимо отметить, что указанные выше замечания не снижают ценности диссертационной работы.

Диссертация Саклаковой Е.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технологические решения и разработки получения металлосодержащих углеродных материалов и повышения их технико-экономических характеристик, необходимых для развития производства фильтрующих материалов, применяемых для очистки газо-воздушных сред, а так же создания электропроводящих углеродных материалов различного назначения.

В целом работа по актуальности темы, научной и практической значимости соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

04.02.2016 г.

Д.т.н., доцент,
заместитель директора по научной работе
Энгельсского Технологического института (филиала)
Саратовского государственного Технического
университета имени Гагарина Ю.А.

С.В. Арзамасцев

413100 Саратовская область, г. Энгельс,
пл.Свободы, 17
Тел. 8(8453) 95-35-53
E-mail: bort740@mail.ru

Подпись Арзамасцева С.В. заверяю.
Председатель Ученого Совета ЭТИ (филиала) СГТУ

И.Г. Остроумов