

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Козлова Валерия Анатольевича
«Разработка экспериментальной установки и методик исследования
изотопических эффектов при набухании протонообменной мембраны в смесях
 $H_2O - D_2O$ на основе фотолюминесцентной и инфракрасной Фурье -
спектроскопии», представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.01– «Приборы и методы экспериментальной физики»

Одной из главных задач современной экспериментальной физики можно назвать неинвазивную оптическую диагностику двухфазных сред. В этой связи проблема описания набухания полимерных мембран в различных жидкостях с образованием нанометровых каналов внутри мембраны является важной фундаментальной и прикладной задачей. Данная работа посвящена исследованию изотопических эффектов, возникающих при набухании полимерной протонообменной мембраны Нафiona в воде с различным содержанием дейтерия, и развитию неразрушающих спектрометрических методик исследования взаимодействия полимеров с жидкими средами. В данной диссертационной работе была изучена протонообменная мембрана Нафion. Набухшая в воде мембрана Нафiona представляет собой полимерный (тефлоновый) каркас и заполненные водой цилиндрические каналы с размером несколько нанометров. Интерес к исследованиям такого рода обусловлен широким спектром приложений, например, в биомедицине и фармакологии, а также в низкотемпературной водородной энергетике. Таким образом, изучение законов набухания Нафiona в водных средах представляет собой актуальную задачу.

В диссертационной работе В.А. Козлова исследованы режимы набухания Нафiona в воде в зависимости от содержания дейтерия с помощью неразрушающих оптических методик. К сожалению, в настоящее время нет регулярных экспериментальных данных о режимах набухания Нафiona в дейтерированной воде в широком диапазоне концентраций дейтерия. В то же время, в диссертационной работе В.А. Козлова впервые изучено набухание

Нафиона в дейтерированной воде для всего диапазона возможных концентраций дейтерия: $3 - 10^6$ ppm. В этой связи тема диссертационной работы В.А. Козлова является вполне обоснованной.

Представленная к защите диссертация В.А. Козлова оформлена согласно рекомендациям ВАК и имеет следующую структуру: состоит из введения, трех глав и заключения, где перечислены основные результаты. Материал изложен на 102 страницах, содержит 44 рисунков и 96 наименований в списке цитируемой литературы.

Во введении обоснована актуальность темы и сформулированы цели, а также приведены основные результаты работы. В первой главе изложены физические предпосылки исследования набухания полимерных матриц в водных средах, и дается обзор работ по исследованию газовых нанопузырьков в жидкостях. Приведены данные по различным методикам диагностики Нафиона в процессе набухания. Особое внимание уделено методике определения микрофизических параметров дисперсной фазы, состоящей из заполненных водой нанометровых каналов внутри полимерной матрицы. Во второй главе описана установка по фотолюминесцентной спектроскопии в ближнем УФ-диапазоне, с помощью которой была изучена приповерхностная область набухшего в воде Нафиона. В этой же главе обоснован выбор длины волны накачки для возбуждения люминесценции и доказано, что люминесценция обусловлена наличием концевых сульфогрупп. Наконец, в этой главе описаны два экспериментальных протокола по изучению люминесценции Нафиона. В первом протоколе сигнал люминесценции с поверхности Нафиона измерялся в функции времени вымачивания. Во втором протоколе сигнал люминесценции был исследован в функции расстояния между поверхностью Нафиона и оптической осью. В третьей главе приведены результаты изучения динамики набухания Нафиона в воде с использованием ИК Фурье-спектроскопии.

Последняя глава диссертационной работы посвящена изложению основных результатов диссертации. Впервые получен ряд фундаментальных

экспериментальных результатов, среди которых следует особо отметить следующие:

- Методика фотолюминесцентной и Фурье ИК- спектроскопии позволила различить изотопические эффекты, проявляющиеся при вымачивании Нафиона в воде с различным содержанием дейтерия, на уровне нескольких десятков ppm по содержанию дейтерия.

- В процессе набухания Нафиона в воде объемная плотность полимерных частиц на границе с водой описывается набором сменяющих друг друга затухающих по времени экспоненциальных функций. Времена затухания и длительности релаксационных режимов определены в зависимости от содержания дейтерия.

- Экспериментально установлено, что при набухании Нафиона происходит эффективное "прорастание" полимерных волокон в объем жидкости. Полимерные волокна закреплены своими основаниями на поверхности мембраны, т.е. полного отрыва полимерных частиц от мембраны с их последующим уходом в объем жидкости не происходит. Эффект "прорастания" контролируется содержанием дейтерия и проявляется в наибольшей степени при $10^2 < C < 10^3$ ppm. Независимым подтверждением существования этого эффекта служит наличие локального минимума коэффициента пропускания Нафиона на длине волны $\lambda = 1.92$ мкм в этой же области содержания дейтерия. При вымачивании в течение 30 минут коэффициент ранговой антикорреляции Спирмена для данных измерений размера области прорастания и коэффициента пропускания $\rho = -0.66$, что считается «сильной» антикорреляцией.

Следует отметить, что в работе предложен теоретический метод поиска частных решений обратной задачи восстановления распределения плотности частиц Нафиона в объеме жидкости, основанный на аппроксимации экспериментальных зависимостей сигнала фотолюминесценции теоретическими кривыми, что является теоретической основой для количественного описания эффекта прорастания полимерных волокон в объем жидкости.

Существенных замечаний по тексту диссертации, задачам, выводам, и положениям, выносимым, на защиту, нет. При общей положительной оценке работы необходимо отметить, что имеются отдельные стилистические погрешности, которые ни в коей мере не снижают ценности диссертации. В качестве небольших замечаний можно отметить следующее:

- В экспериментальных зависимостях, полученных для различных концентраций дейтерия, не обосновано соединение экспериментальных точек прямолинейными сегментами, а также не для всех точек приведены экспериментальные погрешности.

- Уменьшение коэффициента пропускания при концентрациях дейтерия 90 - 1000 ppm и эффективное увеличение области, заполненной проросшими в объем жидкости волокнами Нафiona в том же диапазоне концентраций убедительно доказывают правомочность сделанного автором вывода о том, что эффект прорастания контролируется содержанием дейтерия. К сожалению, в диссертации отсутствует какая-либо теоретическая интерпретация влияния дейтерия на набухание Нафiona; почему эффект прорастания проявляется в наибольшей степени именно в этом диапазоне концентраций?

Вместе с тем необходимо отметить, что диссертация В.А. Козлова существенно развивает фундаментальные знания о полимерной матрице в контакте с водой. Также следует отметить большой вклад диссертанта в развитие методик оптической диагностики двухфазных систем. Новизна и достоверность результатов не вызывают сомнений. Выводы диссертации хорошо обоснованы и аргументированы. Материалы диссертации полностью отражены в публикациях, апробированы на научных конференциях и симпозиумах различного уровня. Список публикаций содержит 8 работ, которые опубликованы в международных и отечественных научных журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus. Представленный автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа В.А. Козлова по актуальности темы, объему выполненной работы, новизне и надежности полученных результатов соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к

кандидатским диссертациям, а её автор, Козлов Валерий Анатольевич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 — Приборы и методы экспериментальной физики.

Как официальный оппонент диссертационной работы я, Чернега Николай Владимирович, согласен на обработку моих персональных данных.

Официальный оппонент

ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.05

Чернега Николай Владимирович

Почтовый адрес: 119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.53, ФИАН

Телефон: 84991326551

E-mail: tchera@sci.lebedev.ru

Подпись Чернеги Н.В. удостоверяю.

Ученый секретарь ФИАН, к. ф.-м.н.



А.В. Колобов