

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации, ШВИДЧЕНКО Александр Валерьевич «СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СВОБОДНЫХ ЧАСТИЦ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния и 02.00.04 – физическая химия

В конце 70-х, начале 80-х годов уже прошлого 20 века был сделан переворот в промышленности получения синтетических высокодисперсных (ультрадисперсных) алмазов - УДА. Отказавшись от получения УДА при ударном обжати конденсированных углеводородов, группа российских ученых разработала синтез УДА при детонационном разложении мощных взрывчатых веществ (ДНА – в современной нотации). Технология синтеза ДНА оказалась настолько удачной, что оказалось возможным получать вещество в ультрадисперсном состоянии в количестве, необходимом для реального промышленного производства. Естественно, это обстоятельство привело к резкому всплеску, как научных публикаций, так и технических решений по использованию нового вида материала. Однако, обсуждение полученных экспериментальных данных показало, что широкое практическое использование ДНА невозможно без предварительного глубокого изучения комплекса их физико-химических свойств. В связи с этим реальная потребность промышленности в производстве ДНА оказалась незначительной, и большинство установок по их производству было законсервировано.

Накопленный потенциал оказался вновь востребован в результате бурного развития нанотехнологий и интереса к наноматериалам, инициированных, по сути, так называемой «национальной нанотехнологической инициативой США».

К настоящему времени только число обзоров, посвященных проблемам синтеза ДНА и поиска областей их применения, насчитывается не один десяток. Отмечается, что критическим, для многих случаев практического применения, является этап получения высокодисперсных суспензий ДНА в жидких средах (как полярных, так и неполярных). Это связано с тем, что характерная для высокодисперсных частиц склонность к агрегации значительно осложняет получения их устойчивых суспензий без дополнительной обработки. К настоящему времени предложен ряд методик диспергации частиц ДНА, основанных на механическом воздействии (воздействие поля УЗ) и/или механохимическом (последовательном проведении функционализации поверхности ДНА и воздействия поля УЗ) на частицы ДНА. Однако, как известно, сложность проблемы кроется в ее деталях. Так, для получения устойчивых суспензий ДНА в средах различной полярности необходимо ясно представлять механизм стабилизации агрегатов и агломератов частиц ДНА. Одна из целей работы Швидченко А.В. заключалась в выяснении природы прочных связей между отдельными частицами ДНА в агломератах, что делает ее **несомненно актуальной**.

Существенным аспектом, определяющим перспективу практического применения ДНА, является установление параметров полидисперсности ансамбля его частиц. В принципе, эта задача достаточно успешно решена в 80-х годах прошлого века. Так широко использовался седиментационный анализ высокодисперсных систем, метод светорассеяния (метод Зимма). Однако, эти методики сложны в повседневной практике и затратны по времени. К настоящему времени эти методики повсеместно вытеснены методом динамического светорассеяния. Значительное внимание в работе автора уделено надежности данных получаемых методом ДСР в случае широкой полидисперсности ансамбля частиц ДНА. Дана количественная интерпретация данных ДСР когда отношение интенсивностей рассеянного света от частиц разного размера будет превышать динамический диапазон детектора, вследствие чего возможна потеря части полезного сигнала, а вместе с ним и информации о размерах частиц в растворе. Данная проблема особо ощутима при

исследовании золь с частицами, размеры которых меньше 10 нм. Это важное впервые сформулированное исследование, представляющее несомненную **научную новизну** работы. Следует отметить, что этот вывод важен и для такой важной области **практического применения** ДНА как модифицирующей добавки в композиционных материалах. Важным для практики также является показанное автором справедливость отнесения монокристаллических частиц ДНА Z- к диэлектрикам, в связи с тем, что основной вклад в электропроводность гидрозоля вносит диффузная часть двойного электрического слоя, образующегося вблизи частицы в результате ионизации функциональных групп на ее поверхности.

Оценивая работу с целом, следует отметить, что проведенные автором исследования, похоже впервые, сконцентрированы на наиболее важных и сложных проблемах получения высокодисперсных устойчивых водных суспензий ДНА, долгое время оставшихся в стороне от основного тренда их исследования, направленного, как правило, на немедленное внедрение ДНА в практику материаловедения.

Конечно, как и всякое серьезное исследование, работа не лишена некоторых недостатков.

1. По терминологии. Автор применяет термин «отжиг наноалмазов». Под отжигом в материаловедении понимают вид термической обработки, заключающийся в нагреве до определенной температуры, выдержке в течение определенного времени при этой температуре и последующем, обычно медленном, охлаждении до комнатной температуры. Цели отжига — улучшение микроструктуры и достижение большей однородности материала, снятие внутренних напряжений. В случае методики, применяемой автором, вряд ли это удачный термин. Скорее всего — тепловое воздействие, прогрев.

2. Автор указывает стр.10 «Так, если при температуре 450°C не наблюдается *десорбция* с поверхности частиц кислородосодержащих функциональных групп.....то отжиг в вакууме при 700°C приводит к практически полной их *десорбции* с образованием углеводородных групп.». Это в корне неверное утверждение. Функциональные группы связаны с терминальным атомом углерода ковалентной связью. При нагреве происходит процесс термодеструкции, при это происходит структурная перестройка соответствующих поверхностных структур. Так от спирта нельзя оторвать гидроксил, оставив метилен. Возможны тут различные варианты, например, формирование sp^2 структур, о которых рассуждает автор. Десорбция может наблюдаться для «цеолитной» воды (воды сконденсированной в порах агрегатов ДНА) или для адсорбированной на поверхности агрегатов ДНА.

3. В разделе научная новизна работы автор указывает: «В диссертационной работе получены результаты исследования влияния термообработки в различных условиях на структуру агломератов ДНА и состав ПФГ частиц. На основании данных результатов предложен новый метод деагломерации частиц ДНА». Для научной новизны это слишком общее высказывание. Такие работы проводятся давно. Например: *Voznyakovsky, A. P., Fujimura, T., Dolmatov, V. Y., Veretennikova, M. V. Formation and stabilization of nanodiamond suspensions in liquid media //Journal of Superhard Materials 2003. №6. —P.21-26.*

4. В работе, посвященной количественному обсуждению структуре поверхности ДНА, желательнее не просто указать температуру прогрева, но и обосновать ее выбор. Почему 450, а не, например, 400°C или 430°C. Кислородсодержащие органические структуры гарантировано деструктируют уже при 300°C. Более высокие температуры прогрева и вакуум, как правило, связывают с необходимостью высушить матрицу от «цеолитной» воды, для чего матрицу надо прогреть до температуры выше ее $T_{кр}$ (374°C). Учитывал ли это автор?

5. Требуется дополнительное объяснение, каким образом удалось получить устойчивую суспензию для «100 нм» ДНА с тем же знаком дзета-потенциала. Иначе выводы по светорассеянию не выглядят убедительными.

6. Выводы работы сформулированы аморфно. Так целью работы обозначено «...выяснении природы прочных связей между отдельными частицами ДНА в агломератах...». В выводах желательно было бы видеть: *«результатами работы показано, что природа прочных связей между отдельными частицами ДНА в агломератах определяется тем-то тем-то и составляет не менее XXX дж/моль»*

7. Работа проведена на примере ДНА, полученных по оригинальной технологии СКТБ «Технолог». Необходимо провести сопоставительные исследования с ДНА производства других фирм. Но это скорее пожелание о продолжении работы, чем замечание.

Однако эти замечания не изменяют мнения о работе, как о работе, вносящей существенный вклад в знания о фундаментальных проблемах организации нанодисперсных систем.

Таким образом, как можно заключить из данных автореферата, диссертационная работа Швидченко Александра Валерьевича по содержанию, форме, актуальности, полноте поставленных и решенных задач, совокупности новых научных результатов, в достаточной степени аргументированных, отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а её автор, Швидченко Александр Валерьевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния и 02.00.04 – физическая химия

Доктор химических наук,
02.00.06 – Высокомолекулярные соединения
Заведующий сектором ФГУП «Ордена Ленина
и ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт синтетического
каучука имени академика С.В. Лебедева»
198035, г. Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д.1
Тел. (812)251-07-39; 8 905 2268267
voznap@mail.ru

Возняковский
Александр Петрович

16.04.2018

Подпись Возняковского А.П.
«Заверяю»
Зам.директора по научной работе
Д-р хим. наук.

Суханова Т.Е.

16.04.2018