

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., профессора **Пахомова Павла Михайловича** на диссертационную работу **Герасимова Дмитрия Игоревича** “Пьезоэлектрические свойства и структура пористых ориентированных пленок поливинилиденфторида”, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (физико-математические науки).

Поливинилиденфторид (ПВДФ) – перспективный аморфно-кристаллический полимер, обладающий высокими пьезоэлектрическими свойствами, благодаря чему является широко востребованным материалом в гибкой электронике, производстве сенсоров, а также преобразователей механической энергии в электрическую. На основе ПВДФ возможно также формирование пористых систем, что расширяет области применения материалов на его основе, позволяя его использовать в качестве мембран и сепараторов в химических источниках тока. Большинство методов получения либо пористых, либо пьезоактивных пленок ПВДФ основаны на растворных технологиях с использованием токсичных растворителей или добавок. В рецензируемой работе для получения пленок, обладающих одновременно развитой пористой структурой и высокими пьезоэлектрическими свойствами, предложен подход, основанный на экструзии расплава полимера с последующими стадиями их термомеханической обработки. Установление взаимосвязи между структурой и свойствами исследуемых пленок с параметрами процесса их получения является важной и необходимой задачей, что требует комплексного научного подхода. В связи с вышеуказанным, тема диссертационной работы Д.И. Герасимова является **актуальной**.

Работа диссертанта направлена на установление взаимосвязи между термомеханическими параметрами процесса получения пористых ориентированных пленок ПВДФ и их структурой и свойствами. Для достижения данной цели в работе был получен широкий набор экструдированных пленок ПВДФ, качественно различающихся по структуре благодаря варьированию кратности фильерной вытяжки. Отжиг экструдированных образцов при различных температурах позволил проследить влияние температурного режима на величину фактора ориентации и степени кристалличности пленок. При дальнейшем одноосном растяжении пленок ПВДФ автором был выбран

большой диапазон ориентационных воздействий, что позволило проследить эволюцию структуры образцов и выявить оптимальный режим проведения данной стадии.

Диссертационная работа Д.И. Герасимова изложена на 142 страницах в традиционном стиле и содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть, две главы результатов и их обсуждения, выводы и список используемых источников (145 наименований).

Во **введении** и **обзоре литературы** автор проводит детальный анализ современных литературных данных по выбранной тематике исследования. Кратко и емко изложены строение, полиморфные модификации и основные свойства ПВДФ. Рассмотрены подходы к описанию пьезоэлектрических свойств в полимерных системах, а также механизмы формирования пористой структуры в пленках из кристаллизующихся полимеров. В данной части работы автор на основе анализа литературных данных обосновывает выбранный подход получения пористых ориентированных пленок ПВДФ путем одноосного растяжения пленок, полученных экструзией расплава полимера. Обзор служит теоретической базой для постановки цели и задач последующего исследования.

Во **второй главе** диссертации автор подробно описывает используемые в работе методы исследования и методику получения образцов. Для исследования структуры и свойств пленок ПВДФ диссертант использует широкий комплекс физико-химических методов анализа, которые взаимодополняют друг друга, позволяя всесторонне исследовать полученные образцы.

В **третьей главе** представлены результаты исследования структуры образцов, полученных на каждой стадии разрабатываемого процесса. Так, автор подробно исследует влияние ориентационных параметров экструзии расплава ПВДФ и кратности фильерной вытяжки на структуру образцов. Показан рост фактора ориентации образцов и переход от неориентированной сферолитовой к ориентированной ламеллярной кристаллической структуре. Исследование температурных режимов изометрического отжига экструдированных образцов позволило выявить немонотонный характер зависимости величины степени кристалличности от температуры проведения отжига, что представляет интерес с научной точки зрения и объясняется конкуренцией между

молекулярной подвижностью и внутренними напряжениями, приводящими к возникновению подвижности при высоких температурах в кристаллической части образцов, что подтверждено методом динамического механического анализа. Исследовано влияние кратности фильерной вытяжки и суммарной степени растяжения на формирование пористой структуры в пленках ПВДФ, показана и обоснована предельная величина общей пористости, которую можно достичь в предложенном процессе получения. Подбор ориентационных параметров позволяет формировать пористую структуру, обладающую сквозной проницаемостью для жидкостей, что является важным для практического применения. В конце главы автором доказана конкурирующая природа процессов полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода и процессов порообразования на стадиях одноосного растяжения. Показано, что именно исходная надмолекулярная структура играет ключевую роль в превалировании того или иного процесса, что, в свою очередь, регулируется кратностью фильерной вытяжки на стадии экструзии. В образцах с низкой ориентацией интенсивно протекают процессы полиморфного перехода, в то время как в образцах с более совершенной и ориентированной структурой протекают процессы порообразования. Такой тип изменения структуры объяснен с точки зрения динамического механического анализа и сложности разворачивания и ориентирования макромолекулярных цепей в изначально сильно ориентированной кристаллической структуре.

В главе 4 представлены результаты изучения функциональных характеристик полученных образцов, что является важным для их практического применения. Исследована термоусадка образцов, а также их механические и диэлектрические свойства. Особый интерес вызывает исследование пьезоэлектрических свойств образцов. Большое внимание уделено как выбору метода поляризации, так и условий ее проведения. Определены оптимальные параметры процесса получения, при которых в образцах наблюдаются наибольшие пьезоэлектрические характеристики, и установлена взаимосвязь между параметрами процесса получения и дипольной подвижностью в образцах, которая играет большую роль в эффективности процесса поляризации. Выявлены условия поляризации, приводящие к наибольшим пьезоэлектрическим

характеристикам в образцах. Показано, что для исследованных образцов наиболее эффективным методом поляризации является поляризация в поле коронного разряда, позволяющая достигать величин пьезомодуля, сравнимых с величинами, представленными в современной научной литературе. Практическая ценность формирования пористой структуры в пленках ПВДФ со сквозной проницаемостью для жидкостей продемонстрирована в конце 4-й главы, где образцы использованы в качестве сепараторов в литий-ионных источниках тока. Полученные пленки ПВДФ обнаружили стабильность и эффективность применения, существенно удлиняя цикл разряда аккумулятора, что является важным и необходимым в литий-ионных аккумуляторах для маломощных устройств.

Диссертационная работа Д.И. Герасимова является законченным самостоятельным научным исследованием. Работа выполнена на высоком уровне и производит положительное впечатление.

Научная новизна подтверждается в ходе работы и заключается в создании метода получения пористых пьезоактивных пленок ПВДФ, основанном на экструзии расплава полимера с последующим использованием только термомеханических принципов обработки экструдированных пленок. Более того, определены количественные критерии параметров процесса получения (кратность фильерной вытяжки и суммарная степень растяжения) для направленного формирования либо высокоразвитой пористой структуры, либо высокого содержания полярной β -модификации, характеризующего в последующем наибольшие пьезоэлектрические свойства пленок ПВДФ.

Практическая значимость работы заключается в получении материалов с высокими пьезосвойствами и возможным их использованием в преобразователях энергии, а также пористых материалов для сепараторов в химических источниках тока. Важно отметить, что диссертант является соавтором в патенте РФ.

Замечания по содержанию и оформлению диссертационной работы и автореферата

Несмотря на высокий уровень работы, важно отметить отдельные моменты, требующие уточнения или являющиеся предметом для дискуссии:

- 1) Почему именно двустадийное растяжение оказалось наиболее эффективным подходом для формирования высоких пьезоэлектрических свойств в исследуемых образцах? В чем преимущество предложенного подхода по сравнению с одноосным растяжением в одну стадию при повышенной температуре, где, казалось бы, должны протекать только процессы полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, способствующие получению высоких величин пьезомодуля?
- 2) Возможно ли повышение содержания полярной кристаллической модификации при введении дополнительной стадии “горячей” вытяжки? И может ли это привести к увеличению пьезоэлектрического модуля таких образцов?
- 3) Расплавную технологию полимеров, тем более ПВДФ, нельзя считать «зеленой», поскольку мономерное звено содержит токсичный фторводород (стр.6). При нагреве выше 200°C происходит деструкция ПВДФ с выделением токсичных газов. А вот формование природных биоразлагаемых полимеров, например полисахариды, из водного раствора – «зеленая технология» и «зеленая химия».
- 4) В главе 2 хорошо бы дать схему установки по экструзии пленок через плоскощелевую фильеру с зоной охлаждения и приемным вращающимся цилиндром, а также характеристики самой фильерной головки. Термин «фильерная вытяжка» тоже неудачный, поскольку о сдвиговой деформации в самой фильере ничего не говорится, а рассматривается ориентационное вытягивание самой пленки между фильерой и приемным цилиндром.
- 5) Интенсивность ИК полос поглощения, характеризующих β -фазу чрезвычайно мала. При желании эти полосы можно обнаружить и в отожженной пленке (рис.3.17), хотя должна наблюдаться только α -фаза.
- 6) Мелкие замечания: сферолит – это не кристаллит, а более крупное морфологическое образование. В тексте диссертации после формул нужно всегда ставить точку или запятую в зависимости от контекста.

Указанные замечания не являются критическими и не влияют на научную и практическую значимость работы и положительное впечатление о ней.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней

По актуальности темы, научной новизне, достоверности полученных экспериментальных результатов, обоснованности выводов и практической ценности диссертация Герасимова Дмитрия Игоревича «Пьезоэлектрические свойства и структура пористых ориентированных пленок поливинилиденфторида», представляет законченную научно-квалификационную работу.

Текст диссертации и автореферата написан грамотным научным языком, графический материал выполнен на высоком уровне.

Материалы диссертации изложены в десяти статьях в отечественных и зарубежных журналах (семь в базе данных Scopus), в одном патенте РФ и 11 тезисах докладов. Автореферат диссертации и представленные публикации в полной мере отражают основное содержание работы.

Диссертация Герасимова Дмитрия Игоревича «Пьезоэлектрические свойства и структура пористых ориентированных пленок поливинилиденфторида» полностью соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения по пунктам 7 и 9:

п. 7. «Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов»;

п. 9. «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники», и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор,

Герасимов Дмитрий Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Заведующий кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «Тверской государственный
университет», доктор химических наук
по специальности 02.00.06 –
Высокомолекулярные соединения,
профессор, заслуженный работник высшей
школы РФ

E-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

Моб. тел. 8-910-537-67-18

 / Пахомов Павел Михайлович

28.11.2025

Почтовый адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет»,
Тел. +7 (4822) 34-24-52 <http://university.tversu.ru/>, e-mail: rector@tversu.ru

Я, Пахомов Павел Михайлович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Д.И. Герасимова.

 Пахомов Павел Михайлович
«28» ноября 2025 года

Подпись доктора химических наук, заведующего кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» Пахомова Павла Михайловича заверяю:

Проректор по экономике



Заривной Николай Александрович

«28» ноября 2025 г.

Подпись Пахомова П.М. удостоверяю
И.о.ученого секретаря И.А. Мороз 02.12.2025