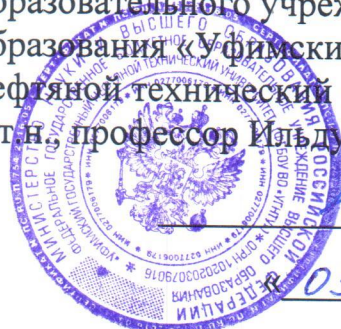


УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и инновационной работе
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Уфимский государственный
нефтяной технический университет»,
д.т.н., профессор Ильдус Гамирович Ибрагимов



« 03 » сентября 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации - федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», на диссертационную работу Байбуловой Галии Шафкатовны на тему «Физико-химические особенности строения и электронные свойства некоторых сополиарилэнэфиркетонов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Рассмотрев диссертационную работу Байбуловой Г.Ш. на тему «Физико-химические особенности строения и электронные свойства некоторых сополиарилэнэфиркетонов» в соответствии с п. 24 «Положения о присуждении ученых степеней», отмечаем следующее.

Актуальность темы исследования

В развитии науки о высокомолекулярных соединениях одной из наиболее актуальных проблем является исследование влияния параметров и строения полимеров на их свойства. С середины 20 века происходит быстрое развитие химии термостойких и термопластичных полимеров. Синтезировано большое количество новых полимеров, отличающихся строением и свойствами в широком диапазоне. Существует не менее актуальная проблема получения полимерных материалов с определенными свойствами, используемых в промышленности. В последние годы интенсивное развитие технологий и наукоемких отраслей мировой экономики обеспечивает высокий спрос на термостойкие и жаропрочные конструкционные термопласты, которые занимают лидирующие позиции в сфере применения в технике и полимеры, обладающие необходимыми для электроники свойствами. Данные материалы обладают комплексом ценных свойств: высокой термической стабильностью, тепло- и химической стойкостью в сочетании с уникальными механическими и хорошими оптическими и электрофизическими характеристиками. Электрофизические характеристики сополимеров напрямую связаны с их структурными особенностями. Для решения существующих актуальных проблем в разных областях промышленности широко применяются полимеры

различных классов, в частности ароматические поликетоны (полиариленэфиркетоны) – со-ПАЭК. Это новое научное направление в мире и потому многие фундаментальные закономерности как синтеза таких структур, так и связанных с этими процессами их физических свойств остаются предметом активного исследования и по некоторым актуальным вопросам идет научная дискуссия. В обсуждаемой диссертационной работе представлены результаты одного из аспектов создания таких материалов и исследования электрофизических свойств новых полимерных материалов в зависимости от их химической структуры, пространственной организации и условий подготовки. В связи с этим, можно сделать заключение, что тематика представленного исследования является актуальной.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, и списка литературных источников. Основной текст диссертации изложен на 169 страницах, содержит 40 рисунков и 27 таблиц. Список литературы содержит 190 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и решаемые задачи, определена научная новизна, практическая значимость результатов исследования, представлены научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор научной литературы, в котором рассмотрены механизмы электропроводности в сопряженных и несопряженных полимерах, данные о химической структуре, основные физические и химические свойства органических полимеров класса полиариленфталидов, актуальные исследования полиариленов и их производных с применением квантово-химических методов.

Во второй главе приведены физико-химические свойства объектов исследований - полимеров, методы изготовления экспериментальных образцов, методы компьютерного эксперимента, оптические и электрофизические методы исследования и анализ ошибок измерений.

В третьей главе рассмотрены основные результаты исследования физико-химических особенностей строения и электронных свойств сополимеров полиариленэфиркетонов в зависимости от содержания фталидных и флуореновых функциональных групп. В частности, результаты квантово-химического исследования фрагментов полимерных пленок из класса полиариленов и соединений модельных для со-ПАЭК, описана модель невзаимодействующих функциональных групп, результаты исследования спектров поглощения и пропускания пленок со-ПАЭК, описаны электрофизические свойства со-ПАЭК, проведен анализ вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов медь/ПАЭК/ITO(Ag), проведена оценка ширины «хвоста» зоны проводимости из ВАХ. Обсуждаются результаты эксперимента, в котором изучено влияние строения функциональных центров в макромолекуле на электрофизические свойства тонких пленок со-ПАЭК.

В Заключение сформулированы основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе.

Область исследования диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. «Физическая химия», ее формулы в части количественных взаимодействий между химическим составом, структурой вещества и его свойствами, а также областям исследований:

п. 1 - «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик»;

п. 4 - «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. *Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования*»;

п. 11 - «*Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и идиокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении*».

Оформление диссертации соответствует ГОСТ Р 7.0.11-2011. Автореферат диссертации выполнен с соблюдением установленных требований, полностью отражает ее содержание, полученные в ней практические и теоретические результаты и выводы.

Новизна полученных результатов

1) Впервые интерпретировано немонотонное изменение электронных свойств со-полиариленэфиркетонов, основанное на гипотезе о различном строении функциональных центров в макромолекуле в зависимости от содержания функциональных групп в сополимере.

2) Показано, что уменьшение ширины запрещенной зоны со-полиариленэфиркетонов происходит при увеличении содержания функциональных групп от 0 до 35 % в химическом соединении.

3) Установлено, что изменение электрофизических свойств гетероструктуры на основе со-ПАЭК при изменении содержания флуореновых групп вызвано изменением подвижности, концентрации носителей заряда и потенциального барьера на границе раздела металл (полупроводник)/ со-ПАЭК.

4) Установление закономерности между химическим строением полимеров и электронными свойствами. Проведен теоретический анализ причин, приводящих к возникновению уникальных электрофизических свойств в тонких пленках полимерных диэлектриков, а также продемонстрирована определяющая роль структуры и состава используемого сополимера.

Степень достоверности результатов исследования

Достоверность научных положений, результатов и выводов подтверждается корректной постановкой задач и выбором методов исследования, применением стандартных программных продуктов для расчетов методами квантовой химии, использованием неоднократно апробированных экспериментальных методов. В диссертации представлен обоснованный выбор

объектов исследования, полностью соответствующий поставленной цели исследования и задачам. Это сополимеры полиариленэфиркетонов, отличающиеся по своему химическому строению боковыми и скелетными частями макромолекулы. Такой набор объектов позволил изучить как влияние изменения электронного сродства и потенциала ионизации соединений на изучаемые свойства и явления. Использование известных и широко применяемых во всем мире экспериментальных и теоретических методов научных исследований. Критический анализ полученных результатов и его сопоставление с известным из мировой научной литературы данными. Не маловажное значение имеет критический анализ ошибок измерений, проведенный соискателем.

Публикации. По теме диссертации опубликована 31 работа, из которых 10 – научные статьи, в том числе: 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией РФ, 2 статьи в отечественных изданиях, которые входят в международные реферативные базы данных и системы цитирования (RCSI, Scopus, Web of Science), 6 статей в журналах, входящих в состав РИНЦ, 21 работа в трудах российских и международных научных конференций.

Теоретическая и практическая значимость результатов, полученных автором диссертации

В диссертационной работе получены новые знания о влиянии количественного содержания функциональных групп в сополимере и строения функциональных центров в макромолекуле, о физико-химических свойствах со-ПАЭК. Эти новые знания базируются на результатах многочисленных экспериментов. Очевидно, что эти результаты могут стать основой для развития новых подходов для сопоставления квантово-химических расчетов электронных свойств модельных соединений со-ПАЭК с электрофизическими свойствами тонких пленок полимера, что позволяет оценить наиболее вероятную структуру локальных функциональных центров в макромолекуле при заданном содержании функциональных групп, в части исследования влияния химической структуры органических молекул на формирование дополнительных электронных состояний, определяющих новые электронные и оптические свойства органического материала. Такой подход может сформировать новый путь создания полимерных электропроводящих материалов на основе несопряженных полимеров.

С практической точки зрения важными являются несколько результатов работы:

- возможность влиять на электропроводность полимерных пленок путем изменения физико-химических условий формования пленок;
- возможность оптимизации по отбору химических соединений для обеспечения наилучшего электрического контакта между токосъемными проводниками и слоем прозрачных проводящих оксидов (ТСО) в контактной системе солнечного элемента;

- возможность управления электропроводящими свойствами полимерных пленок путем изменения количественного состава функциональных групп в сополимере;
- при определенном углублении теоретического обоснования и расширении фактического материала возможно получить критерии оценки электронных свойств несопряженных полимерных материалов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в работе результаты и выводы могут в дальнейшем найти использование

- в научных исследованиях, связанных с созданием новых электропроводящих материалов на основе несопряженных полимеров, изучением их физико-химических свойств и т.п. Например, в институтах Российской академии наук: Институте физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфимском институте химии УФИЦ РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН и других.
- в образовательном процессе в составе специальных курсов, например, Башкирском государственном педагогическом университете им. М. Акмуллы, Уфимском университете науки и технологий, Уфимском государственном нефтяном техническом университете и других.
- при разработке солнечного элемента, где термопластичные сополимеры полиариленаэфиркетонов являются клеевым материалом для обеспечения электрического контакта между токосъемными проводниками и слоем прозрачных проводящих оксидов (ТСО).
- в качестве функциональных материалов в компонентах электронной базы благодаря технологической гибкости и широким возможностям управления их свойствами путем синтеза.

Замечания по диссертационной работе

1. В работе при описании результатов квантово-химического исследования не рассмотрено влияние материала электрода на распределение электронной плотности в макромолекулах.
2. В разделе 3.2. описаны результаты квантово-химического исследования мономеров, димеров и тетрамеров. Показано, что с увеличением мономерных звеньев изменение энергетических параметров происходит не линейно. Возможно ли установление закономерности изменения параметров для описания свойств макромолекулы?
3. На рисунке 3.18 в зависимости ширины запрещенной зоны от концентрации флуореновых групп полимера со-ПАЭК наблюдается минимум ширины запрещенной зоны в диапазоне от 30 до 35%. Не раскрыт механизм формирования данного минимума.
4. В разделе 3.4. на рисунке 3.26 представлена зависимость показателя n от напряжения U в структуре Cu/ПАЭК/ITO(Ar) . Чем обусловлена нелинейная зависимость при концентрации флуореновой функциональной группы равной 25%?

5. На рисунке 3.27 показана немонотонная зависимость ширины «хвоста» зоны проводимости. Какими физико-химическими свойствами объясняется данная зависимость?
6. В работе присутствуют ошибки редакторского характера.

Однако указанные замечания и вопросы не влияют на общее положительное впечатление от работы.

Автореферат в полном объеме и правильно отражает содержание работы.

Заключение

Приведенные выше замечания в целом не снижают общей положительной оценки работы и не ставят под сомнение основные научные и практические результаты диссертационной работы. Диссертация Байбуловой Галии Шафкатовны на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук является законченной научно-квалификационной работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи, связанной с интерпретацией электрофизических свойств полимерных пленок со-ПАЭК, основанной на гипотезе о формировании локальных функциональных центров в макромолекуле, образованных за счет пространственного расположения базового и функциональных групп полимера.

Диссертационная работа отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а её автор – Байбулова Галия Шафкатовна – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Байбуловой Г.Ш. и отзыв обсуждены на заседании кафедры «Физическая и органическая химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет». Протокол заседания кафедры № 9 от 04 июня 2024 года.

Бадикова Альбина Дарисовна

доктор технических наук (05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ); профессор; заведующий кафедрой «Физическая и органическая химия»


_____ Альбина Дарисовна Бадикова

Борисов Иван Михайлович

доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия); профессор; профессор кафедры «Физическая и органическая химия»


_____ Иван Михайлович Борисов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО «УГНТУ»)

450064, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1
Тел.: +7 (347) 242-03-70 E-mail: info@rusoil.net
Сайт: rusoil.net

Подписи д.т.н., проф. Бадиковой А.Д., д.х.н., проф. Борисова И.М. заверяю
Начальник Отдела по работе с персоналом УГНТУ



Ольга Анатольевна Дадаян

03.03.2024

Я, Бадикова Альбина Дарисовна, согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.479.04, и их дальнейшую обработку.

Я, Борисов Иван Михайлович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.479.04, и их дальнейшую обработку.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'I.M. Borisov', is written below the text.