

В объединенный диссертационный
совет 99.0.041.02 на базе
ННГУ им. Н.И. Лобачевского
и ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Рябковой Ольги Андреевны «Фоточувствительные самоочищающиеся композиционные материалы на основе наноструктурированного полититаноксида в полимерных матрицах различной природы», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.7 Высокомолекулярные соединения

Актуальность темы. Создание новых «умных» полимерных материалов различного назначения, обратимо изменяющих свои свойства в зависимости от внешних условий, является одним из приоритетных направлений развития химии высокомолекулярных соединений. Среди других направлений, в последние годы начали публиковаться работы по созданию «умных» самоочищающихся покрытий, которые могут сочетать достоинства нашедших широкое практическое применений гидрофобизирующих («не загрязняющихся») покрытий, а также фотоактивных самоочищающихся материалов, которые способны генерировать под действием ультрафиолета активные формы кислорода, разлагающие молекулы органических загрязнителей. Перспективным является создание таких «умных» материалов, которые, в зависимости от внешних условий, способны «задействовать» оба механизма самоочистки поверхностей. Задачу получения таких материалов невозможно решить без формирования соответствующей новой научной основы, что связано с междисциплинарными исследованиями в соответствующих областях химии высокомолекулярных соединений, материаловедения и биохимии. Такие работы очень актуальны сейчас и весьма непросты в научном плане. Но в

случае успешного выполнения этой задачи, разработанные новые материалы и технологии получения (в случае достижения их технико-экономической конкурентоспособности) могут быстро найти широкое применение, поскольку они позволяют высвободить огромные материальные и трудовые ресурсы, расходуемые в настоящее время на очистку и обеззараживание различных поверхностей. Поэтому актуальность темы работы, как в научном, так и в практическом плане, не вызывает сомнений.

Диссертация Рябковой О.А. выстроена по традиционной схеме. В главе 1 рассмотрены ранее достигнутые результаты по некоторым направлениям мировых исследований, связанных с решением поставленной в работе цели. А этой целью стала разработка на основе наноструктурированного полититаноксида (ПТО) и полимерных производных 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) прозрачных гибридных (органо-неорганических) «умных» покрытий, способных к фотоиндуцированному переключению режимов самоочистки с «гидрофобного» (эффект лотоса) на «гидрофильтрный», связанный с фотокаталитическим разложением вредных органических примесей. Можно отметить в качестве положительного момента описание в главе 1 большого количества ссылок, опубликованных в последние 20 лет, что подтверждает научную актуальность выбранного направления.

Автором проведен подробный анализ литературных данных по трем направлениям – принципам самоочистки поверхностей, применению двуокиси титана в качестве фотокатализаторов, получению и применению полититаноксида, синтезу титан-содержащих органо-неорганических полимерных материалов. На основе проведенного анализа были обоснованы необходимые для достижения поставленной цели задачи работы и методы решения этих задач.

Во второй главе диссертации подробно описаны примененные исходные материалы, экспериментальные методы и методики исследований. В третьей главе описаны полученные результаты и проведено их

обсуждение. В качестве положительного фактора, следует отметить междисциплинарный характер проведенных исследований, связанных с разнообразием использования разнообразных приборов и методик.

Достоверность результатов, описанных в диссертации Рябковой О.А., подтверждается использованием современных методов исследований – ИК-, УФ- и ЭПР-спектроскопии, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, хромато-масс-спектрометрийсканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, а также большим набором стандартных методов изучения механических характеристик материалов, их смачивания, адгезии к поверхностям, бактерицидной активности.

Научная новизна работы. Проведенный Рябковой О.А. исследований можно разделить на 4 взаимосвязанных направления. К первому направлению относятся данные по закономерностям получения новых терполимерных гибридных материалов, исследованию их структуры, оптических свойств, смачиваемости. Вторым стало биохимическое - изучение antimикробных свойств этих материалов. Третьим направлением явилось исследование способности разработанных терполимеров к гидрофобизации покрытий. Четвертым – изучение комплекса различных эксплуатационных свойств покрытий, полученных после нанесения полимерных пленок на различные подложки. По каждому направлению был получен ряд новых научных результатов.

Так, были определены условия синтеза (в виде блоков или пленок) и проведены комплексные сравнительные исследования новых оптически прозрачных терполимеров на основеnanostructuredированного ПТО, ГЭМА (в качестве основы получаемых полимерных материалов), а также дополнительных сомономеров – акрилонитрила, бутилметакрилата, винилбутилового эфира, стирола, метилметакрилата, 2-этилгексилакрилата, изоборнилметакрилата. При этом, вне зависимости от состава полимерной матрицы, происходит самоорганизация ПТО в частицы размером 6-8 нм по

типу анатаза. Введение ПТО в состав гибридных полимеров позволяет решить целый ряд проблем, связанных с повышением квантового выхода в УФ-индукционной реакции обратимого перехода ионов титана (IV) в титан (III), а также равномерным распределением ПТО по поверхности и стабильности их размеров в ходе эксплуатации материалов. Показано, что введение сомономеров позволяет варьировать структуру и свойства терполимерных покрытий. Определены составы терполимеров, обеспечивающие повышенную эффективность указанной выше фотоиндуцированной реакции или улучшающих гидрофобизацию поверхностей. В результате анализа полученных результатов, в качестве сомономеров рекомендованы акрилонитрил, бутилметакрилат и винилбутиловый эфир.

Рассмотрены варианты дополнительной гидрофобизации покрытий с помощью нанесения фторакрилатных латексов (не ухудшающих оптических свойств покрытий). Экспериментально показана высокая антибактериальная активность гибридных терполимеров по отношению к нескольким бактериям, а также высокая фотокаталитическая активность при разложении модельных загрязнителей – метилового оранжевого, метиленового синего, высших карбоновых кислот. Доказана высокая стабильность комплекса свойств (указанных выше, а также адгезионных и других физико-механических характеристик), после проведения климатических испытаний, моделирующих эксплуатацию покрытий в условиях воздействия окружающей среды европейской части России в течение 20 месяцев.

Таким образом, автору диссертации удалось получить и объяснить целый ряд новых важных научных результатов по теме работы.

Практическая значимость диссертации связана с разработкой научных основ получения новых «умных» гибридных органо-неорганических полимеров, которые могут найти применение в качестве компонентов самоочищающихся покрытий, способных, в зависимости от внешних условий, «отталкивать» гидрофобные загрязнения или приводить к

фотокаталическому расщеплению органических примесей. Полученные Рябковой О.А. результаты вносят важный вклад в движении к практическому применению материалов такого типа.

Считаю научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованными, поскольку они базируются на проведенном автором большом комплексе системных исследований, результаты которых хорошо согласуются с предложенной научной концепцией и с общими научными представлениями в изучаемой области.

Замечания по работе.

1. Выполнению данной диссертации предшествовали проведенные на этой же кафедре ННГУ им. Н.И. Лобачевского работы по получению аналогичных материалов на основе ГЭМА (без добавок других сомономеров) и изопропоксититана. Результаты этих работ использованы в качестве научной основы для представленных Рябковой О.А. исследований. Это касается, в том числе, ключевой схемы превращений (как предполимеризационных, так и протекающих в ходе полимеризации). И в этой связи важным является вопрос – где и кем впервые была предложена данная схема и сама идея получения гибридных материалов исследуемого типа. В автореферате на с. 9 под схемой превращений дана ссылка на работу Саломатиной Е.В. и соавторов, опубликованную в 2013 г., а в диссертации при описании этой схемы на с. 68 указанной ссылки нет (и в списке литературы она вообще отсутствует), но при этом представлены 2 другие ссылки – на работу зарубежных авторов 1988 г. и на работу Саломатиной Е.В. 2016 г.

2. Диссертация посвящена получению гибридных материалов на основе синтетических полимерных матриц, защищается по специальности Высокомолекулярные соединения, и логичным было бы рассмотрение в литературном обзоре закономерностей радикальной сополимеризации для ГЭМА и исследуемых сомономеров и свойств получаемых полимеров, в том

числе, сшитых. Эти данные были бы более полезными, чем описанные во всех профильных учебниках эффекты смачиваемости (которым в литературном обзоределено 4 страницы). В частности, при полимеризации ГЭМА даже в отсутствие сшивающих агентов нередко образуются сшитые полимеры. Такой эффект, связанный с наличием приводящих к сшивкам примесей в исходном мономере, может влиять на получение и свойства исследуемых в данной работе материалов. Это будет особенно важно в случае промышленной реализации полученных результатов. Поэтому возможное влияние сшивающих примесей (и их содержания в исходном мономере) также необходимо было рассмотреть.

3. Большим достоинством диссертации является ее практическая направленность. Но это подразумевает и обязательное сравнение свойств разрабатываемых для практического применения материалов с ранее известными, особенно, промышленно выпускаемыми. В данном случае, вероятно, стоило провести сравнение эффективности полученных «умных» покрытий с применяемыми гидрофобизирующими и антибактериальными покрытиями, и показать не ожидаемые, а фактические преимущества новых гибридных материалов.

4. Важным фактором для свойств разрабатываемых покрытий является их состав. Однако практически все представленные данные получены только при одном соотношении ПТО, ГЭМА и сомономеров в терполимере.

5. Выбор виниловых сомономеров, применяемых дополнительно к МЭГ, мог быть выстроен более логично. Например, можно рекомендовать исследование в ряду алкилметакрилатов с различной длиной н-алкильных радикалов, что позволило бы более обоснованно делать предположения о влиянии объема гидрофобных заместителей в сомономерах, ассоциации этих заместителей и плотности их упаковки. Кстати, в автореферате и диссертации во многих местах разделены понятия виниловых и метакриловых мономеров. Обычно метакриловые мономеры также принято относить к виниловым, в качестве одного из их типов.

6. Для нескольких представленных результатов возникли вопросы по их воспроизводимости. Например, на рис. 9 автореферата (с. 16) при рассмотрении кинетики разложения метилового оранжевого, все точки, полученные для терполимеров, хорошо укладываются на зависимости, в то время как для «глухого опыта» наблюдаются заметные колебания. На рис. 11 форма кривой 4 (с резким перегибом) отличается от зависимостей 1-3. В этих и других подобных случаях необходимо проверить результаты на воспроизводимость или объяснить выявленные особенности.

Впрочем, указанные замечания не снижают обоснованность и важность основных результатов и научных положений диссертации. В работе детально представлены и на хорошем научном уровне интерпретированы принципиально важные полученные данные, имеющие научную новизну и хорошие практические перспективы. Результаты работы имеют существенное значение для химии высокомолекулярных соединений в исследуемой автором области создания новых «умных» самоочищающихся пленочных покрытий.

По теме диссертации Рябковой О.А. в соавторстве опубликовано 6 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК и индексируемых в базах данных «Web of Science» и «Scopus», 4 статьи – в изданиях, рецензируемых РИНЦ, 16 тезисов докладов в материалах Всероссийских и региональных научных конференций. Автореферат диссертации полностью отражает ее основное содержание.

Считаю, что диссертация Рябковой О.А. соответствует паспорту специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (по пунктам 3, 4 и 9), работа по всем критериям (ее цельность и законченность, значение для научного направления, актуальность, уровень достигнутых научных и практических результатов, обоснованность научных положений и выводов) соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям пунктами 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842

от 24 сентября 2013 г. (в редакции Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. №335). Автор диссертации, Рябкова Ольга Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Согласен на сбор, обработку, хранение и размещение в сети «Интернет» моих персональных данных (в соответствии с требованиями приказа Минобрнауки России № 662 от 01.07.2015 г.), необходимых для работы диссертационного совета 99.0.041.02.

Официальный оппонент, д.х.н., профессор  О.А. Казанцев
«30» мая 2023 г.

Информация об официальном оппоненте:

Казанцев Олег Анатольевич, доктор химических наук (1998 г., специальность 05.17.04 – Технология продуктов тяжелого (или основного) органического синтеза), профессор, заместитель директора по научной работе Дзержинского политехнического института (филиала) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева (ДПИ НГТУ). Почтовый адрес: 606026, Нижегородская обл., г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49, ДПИ НГТУ; (8313)34-47-30; e-mail: kazantsev@dpingtu.ru

Подпись Казанцева О.А. заверяю

Начальник отдела кадров ДПИ НГТУ

«31» мая 2023 г.

Н.Н. Муль

