

Отзыв официального оппонента

доктора химических наук, профессора кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова Черниковой Е.В. на диссертационную работу Рябковой Ольги Андреевны на тему: «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

Гибридные полимеры, т.е. полимеры, состоящие из разнородных по своей химической природе частей – синтетических и природных полимеров, классических полимеров и координационных полимеров, органических и неорганических полимеров и т.д., и материалы на их основе привлекают интерес многих исследователей благодаря сочетанию разных функциональностей и свойств, а также возможностью применения в разных областях – от конструкционных материалов до медицины. Разработка новых гибридных полимерных материалов, безусловно, является **актуальной задачей**, поскольку позволяет создать новый материал с новым функционалом.

В данной работе в качестве такого функционала выбрана «самоочистка» поверхности. Эта задача, с одной стороны, не является новой, т.к. она была решена ранее для шероховатых гидрофобных поверхностей (эффект лотоса) и для поверхностей, которые могут обратимо менять свою гидрофильность и способных при этом генерировать свободные формы кислорода. Однако материалы, которые способны решать задачу самоочистки обоими способами, не описаны. Соответственно, **научной новизной работы** является попытка создать материал, который умеет настраиваться под условия окружающей среды и переключать свойства в зависимости от типа воздействия. В этом случае нужного эффекта можно ожидать именно от гибридных материалов, которые могут содержать, как гидрофобный синтетический полимер, отвечающий за реализацию «эффекта лотоса», так и неорганический компонент, способный к генерации фотоиндуцированной супергидрофильности. Эта интересная постановка задачи, которая делает работу и новой, и актуальной одновременно.

Решение этой задачи непосредственно вытекает из исследований, ведущихся на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии ННГУ им. Лобачевского, посвященных гибридным нанокомпозитам на основе полититаноксида при участии руководителя диссертационной работы и профессора Л.А. Смирновой. В этих исследованиях уже была показана принципиальная возможность получения полититаноксида в матрице полигидроксиэтилметакрилата путем последовательных реакций замещения изопророксидных групп в тетраизопророксиде титана на виниловый мономер, гидролитической поликонденсации нового металлоорганического мономера и радикальной полимеризации по кратным С=С связям. Было также установлено, что полититаноксид после всех манипуляций сохраняет фотокаталитические свойства, присущие анатазной форме TiO_2 . Однако переключение внимания на проблему создания самоочищающихся материалов заставляет искать новые возможности в области синтеза гибридных композитов, а также исследовать их способности к самоочистке за счет фотокатализа и наличия гидрофобных групп.

Диссертационная работа Рябковой Ольги Андреевны построена классическим образом и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка сокращений и списка литературы. Диссертация изложена на 152 страницах, содержит 48 рисунков, 238 таблицы и библиографический список из 233 наименований.

Литературный обзор имеет вполне адекватный объем и не превышает трети от объема самой работы. Он написан хорошим литературным языком, логичен, легко читается и дает представление о состоянии дел в данной области исследований. Мне немного не хватило в нем информации о синтезе металлосодержащих виниловых мономеров и их полимеризации, включая анализ работ А.Д. Помогайло (ИПХФ РАН) и более ранних работ сотрудников кафедры.

Экспериментальная часть содержит исходные вещества и способы их очистки; даны методики получения гибридных полимеров, в том числе и композитов, содержащих наночастицы серебра, подробно описаны все используемые в работе методы исследования. Нельзя не отметить большой набор современных физико-химических методов исследования, а также применение биохимических методов для оценки антибактериальных свойств синтезированных объектов. Следовательно, автору диссертационной работы было необходимо овладеть этими методами; кроме того, это повышает доверие к полученным результатам.

Основная часть работы изложена в главе «Результаты и их обсуждение», которая посвящена синтезу гибридных полимеров, их модификации фторсодержащими латексами, изучению структуры полимеров, смачиваемости, фотокаталитических свойств, антимикробных свойств, а также, как сформулировала автор, эксплуатационных свойств. На мой взгляд, логика изложения работы выбрана верно, единственный раздел, который выбивается из общего построения, связан с антимикробными свойствами гибридных полимеров.

Работа начинается с синтеза объектов и характеристики их структуры. Автор обращает большее внимание на структуру и состав поверхности, а не на объемные характеристики, что в принципе логично, поскольку именно поверхность отвечает за «самоочистку». Однако при таком подходе несколько страдает синтетическая часть работы. Например, автор априори переносит результаты, полученные для системы тетраизопророксид титана – гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), на исследуемые системы, т.е. считает, что вначале происходит замещение изопророксидной группы на ГЭМА, образование полититанооксида и затем полимеризация по С=С связи ГЭМА. С высокой долей вероятности это справедливо при добавлении в такую систему второго винилового мономера. Однако за кадром остаются вопросы, какова средняя степень замещения изопророксидных групп, каков размер частиц полититанооксида со свободными С=С группами до проведения радикальной полимеризации, сколько в системе свободного ГЭМА, как начинается процесс радикальной полимеризации – со свободных мономеров или с привязанных к полититанооксиду, каковы константы сополимеризации свободных мономеров? Это было бы очень интересно узнать и, вероятно, это помогло бы интерпретации результатов анализа структуры и состава поверхности.

Затем автор доказывает, что полученные гибридные полимеры проявляют фотокаталитические свойства и под действием УФ-облучения происходит

необходимая обратимая реакция превращения Ti^{4+} в Ti^{3+} . В этой части работы диссертантка исследовала гибридные полимеры, полученные с участием широкого спектра сомономеров: метилметакрилата, стирола, акрилонитрила, 2-этилгексилакрилата, бутилметакрилата, винилбутилового эфира и изоборнилакрилата. Правда, ни выбор мономеров, ни их содержание в смеси автором не обсуждаются. Из набора синтезированных полимеров автор выделяет те, которые содержат в своем составе акрилонитрил, бутилакрилат и винилбутиловый эфир, как показавшие наиболее хорошие результаты, и выбирает их для дальнейших исследований.

Изучение смачиваемости, изменяющейся под действием УФ-облучения, показывает, что сополимер, содержащий винилбутиловый эфир, не меняет своих свойств в отличие от сополимеров, содержащих акрилонитрил и бутилметакрилат, которые обратимо генерируют гидрофильную поверхность при воздействии УФ-облучения. Затем были проведены эксперименты по фоторазложению двух красителей – метиленового синего и метилового оранжевого, а также пальмитиновой кислоты и показано, что полимеры справляются с поставленной задачей разложения загрязнений.

Неким диссонансом выглядит небольшой раздел, посвященный антимикробным свойствам полимеров, разрывающий логику, связанную с дальнейшей модификацией полимеров с целью усиления их гидрофобности. Этот раздел смотрелся бы уместнее в конце работы, когда все основные задачи уже были решены.

Поскольку основной целью работы было получение материала, способного к «самоочистке» не только за счет фотоактивации гидрофильности поверхности, но и за счет проявления эффекта лотоса, то следующим логичным шагом стало усиление ее гидрофобности. Это было реализовано двумя разными способами – химическим и физическим. В первом случае в полимеризацию вводили фтор(мет)акрилаты и 2-этилгексилакрилат, а во втором использовали фторсодержащие латексы и наносили их на поверхность гибридных полимерных материалов окунанием. Оба подхода удовлетворительно справились с решением поставленной задачи.

В последней части работы автор исследовала механические и теплофизические свойства полимеров, а также смоделировала, как будет меняться их способность к «самоочистке», в условиях эксплуатации (климатические испытания). Этот раздел важен для понимания перспективности использования синтезированных гибридных полимеров на практике.

В заключении приведены выводы. Жаль, что в работе отсутствует заключение с кратким обобщением и обсуждением перспектив развития тематики.

Работа выполнена на хорошем экспериментальном уровне с применением современных методов исследования, и достоверность результатов не вызывает сомнений. Результаты работы изложены в шести статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и представлены в виде тезисов 16 докладов на российских и международных конференциях. Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационного исследования.

Часть пожеланий и комментариев были уже перечислены. Ниже сформулированы некоторые вопросы и замечания, которые возникли при прочтении диссертации и автореферата.

1. Из текста диссертации и из автореферата я не понимаю, почему синтезированные в работе гибридные полимеры автор называет терполимерами. В действительности они содержат два виниловых мономера и набор металлосодержащих мономеров с неизвестным количеством связанного ГЭМА, структура которого авторами не установлена. Я бы их назвала гибридными сополимерами, что более корректно.

2. Вероятно, в результате редактирования работы в ней появились странные оговорки и неточности. Например, на стр. 63 дважды повторены предложения. На рис. 16 приведены зависимости конверсии от времени при разных мольных соотношениях ГЭМА и мономер, из которых автор почему-то делает вывод об активности мономеров. Далее, автор указывает, что терполимеры не растворяются в органических растворителях, а лишь слабо набухают в них (Таблица 3) и делает почему-то из этого вывод о том, что состав материалов соответствует составу загрузочной смеси. На рис. 31 и 41 не указаны номера кривых. На рис. 42 и в тексте разночтение в материале подложки: стекло или поликарбонат.

3. Мне не очень понятен и очевиден подход, по которому о структуре гибридного полимера, точнее полититаноксида, судят по сжиганию полимера и анализу его неорганической части. Тем более неочевидным является вывод о некоей самоорганизации полититаноксида и о его размерах в полимерной матрице. Здесь явно требуются дополнительные исследования состава и размеров продукта, образующегося на стадии поликонденсации до полимеризации по С=C связям.

4. Аналогичное замечание относится и к разделу с фторсодержащими мономерами. Не очень убедительно звучит утверждение о самоорганизации макромолекул в процессе синтеза гибридного полимера (стр. 105). Метод АСМ очень чувствителен к условиям проведения эксперимента и всегда требует подтверждения независимыми методами.

5. Хотелось бы, чтобы наблюдаемые в работе эффекты разных по природе мономеров на свойства конечных полимеров авторы больше связывали с химизмом образования гибридных полимеров и характером распределения в них мономерных звеньев и полититаноксида.

6. Несколько удивительным является слишком высокое значение температуры стеклования, полученное методом ДСК. Сами кривые ДСК выглядят необычно и можно ли из них извлечь температуру стеклования – вопрос открытый. При этом авторы использовали метод динамического механического анализа, который дает температурную зависимость тангенса угла механических потерь и, как результат, температуру стеклования. К сожалению, авторы ограничились температурной зависимостью модуля накопления, что в данном случае недостаточно.

7. Исследование пиролиза гибридных полимеров было бы желательно дополнить данными термогравиметрического анализа (стр. 129-130). Вызывает большие сомнения идентификация ДАК среди продуктов пиролиза сополимеров, содержащих акрилонитрил. Вероятнее всего, это вещество, содержащее нитрильные группы, например, пропионитрил, акрилонитрил и т.п.

Высказанные замечания не умаляют положительное впечатление о работе. Нет сомнений в том, что тематика диссертации актуальная и ее стоит развивать, а сама автор получила новые и актуальные результаты.

Диссертационная работа Рябковой Ольги Андреевны «Фоточувствительные самоочищающиеся композиционные материалы на основе наноструктурированного полититаноксида в полимерных матрицах различной природы», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения, является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК Минобрнауки РФ (п. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного правительством РФ от 24.09.2013 № 842). Автор диссертационной работы Рябкова Ольга Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Доктор химических наук
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),
профессор кафедры высокомолекулярных соединений
химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»

Черникова Елена Вячеславовна

Подпись д.х.н., проф. Е.В. Черниковой
удостоверяю

И.о. декана химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»
доктор химических наук, профессор



Карлов Сергей Сергеевич

Адрес места работы:
119991 г. Москва, Ленинские горы,
дом 1, строение 3, тел. +7(495)9395406
Эл. адрес: chernikova_elen@mail.ru