

УТВЕРЖДАЮ

И. о. проректора по научной
работе и инновациям ФГБОУ ВО
«Казанский национальный



исследовательский
технологический университет»

доктор технических наук, профессор

Р.Р. Сафин
2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Казанский
национальный исследовательский технологический университет»
на диссертацию 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
(химические науки)

Диссертационная работа Рябковой Ольги Андреевны посвящена
решению интересной проблемы создания устойчивых к загрязнению и
самоочищающихся, антибактериальных поверхностей и покрытий.

Актуальность темы.

На сегодняшний день в связи с возрастающей экологической нагрузкой,
одним из приоритетных направлений развития науки является получение
универсальных ресурсосберегающих самоочищающихся материалов,
позволяющих преобразовывать вредные органические вещества в безопасные
компоненты, а заодно и уничтожить патологические бактерии и вирусы,
эффективно удалять продукты разложения с поверхности. Работы последних
лет в области химии полимеров показали, что существенно расширить спектр
самоочищающихся материалов можно путем синтеза нанокомпозитов на

основе гидрофобных полимерных матриц, содержащих фотоактивные наночастицы диоксида титана. В них реализуется взаимовыгодное влияние, с одной стороны, макромолекул на наночастицы: контроль роста, размеров и формы, стабилизация, с другой – наночастицы, включенные в «традиционные» полимеры, придают им принципиально новые качественные функциональные свойства. Одним из наиболее универсальных и эффективных приемов получения полимерных нанокомпозитов является получение органо-неорганических сополимеров, в которых наночастицы оксидов металлов формируются *in situ* по алcoxси-золь-гель технологии в матрице оптически прозрачного полимера.

Структура и содержание диссертации. Диссертационная работа Рябковой Ольги Андреевны выполнена в соответствии с требованиями «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемыми к кандидатским диссертациям, и состоит из введения, литературного обзора по выбранной тематике, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка сокращений и цитируемой литературы (232 наименования). Работа изложена на 152 страницах машинописного текста и включает 23 таблицы, 3 схемы и 48 рисунков.

Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертации.

Анализ содержания диссертационной работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, изложены новизна и практическая значимость диссертационного исследования.

Первая глава представляет литературный обзор, в котором диссертант обобщает информацию о принципах создания самоочищающихся материалов и механизмов их работы, рассмотрены основные методы синтеза TiO₂-содержащих органо-неорганических сополимеров. Особое внимание в этой главе уделяется фотокаталитическим и супергидрофильным свойствам. Отмечено, что существует ряд недостатков, сдерживающих применение

порошкообразного TiO_2 в качестве фотоактивного компонента. Детально рассмотрены методы увеличения фотокаталитического активности данного оксида и способы получения материалов, в которых TiO_2 находится в наноструктурированной форме. Действительно, разработка «одностадийного» метода синтеза оптически прозрачных органо-неорганических сополимеров, содержащих наноструктурированный полититаноксид в матрицах органических (ко)полимеров различного состава, проводимая без стадий дополнительной очистки материалов, позволит управлять их свойствами, а, следовательно, и создавать материалы для решения конкретной задачи. Критический анализ литературных данных позволил диссертанту определить стратегию постановки собственных экспериментов.

Вторая глава соответствует экспериментальной части, в которой описаны объекты исследования, приведена методика синтеза органо-неорганических сополимеров. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных приборов и физико-химических методов анализа, среди которых оптическая, ЭПР- и ИК-спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, хромато-масс-спектрометрия, динамический механический анализ, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, атомно-силовая микроскопия, классические культуральные бактериологические методы, что подчеркивает высокий экспериментальный уровень работы.

Третья глава является основной в диссертации, в ней представлены результаты исследований и проведен их анализ. В разделе 3.1 автором осуществлён комплексный подход к подбору условий «одностадийного» синтеза оптически прозрачных органо-неорганических терполимеров при одновременном протекании гидролитической поликонденсации алкоксида титана в среде 2-гидроксизтилметакрилата и виниловых или (мет)акриловых мономеров и радикальной полимеризации. В разделах 3.3 и 3.4 установлено, что управлять скоростями фотохромных превращений $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ в ПТО,

его содержанием в поверхностном слое образцов, а, следовательно, и глубиной их гидрофилизации при УФ-воздействии можно, изменяя природу третьего сомономера. В качестве основополагающего результата работы стоит выделить стабильность комплекса свойств терполимеров до и после проведения климатических испытаний.

Полученные данные по всем главам диссертантом проанализированы и обоснованы с научной точки зрения. Сформулированные выводы по диссертационной работе отражают научную новизну и практическую значимость проведенных исследований.

Публикации по теме диссертации

Основной материал достаточно полно отражен в печатных работах автора (6 статей, из них 4 статьи опубликованы в журналах из списка, рекомендованного ВАК для публикации результатов работ на соискании ученой степени кандидата химических наук, 2 статьи - в зарубежных журналах) и обсуждался на конференциях всероссийского и международного уровня.

Содержание автореферата полностью отражает основные положения диссертации и научных публикаций.

Научная новизна исследований, достоверность и обоснованность основных положений, выводов и рекомендаций

Диссертационная работа Рябковой О.А. является фундаментальным исследованием, связанным с систематическим изучением синтеза и широкого комплекса свойств органо-неорганических сополимеров тройного состава на основе изопропоксида титана, 2-гидроксиэтилметакрилата и различных (мет)акриловых мономеров.

Впервые получены оптически прозрачные органо-неорганические терполимеры, содержащие самоорганизованные наночастицы полититаноксида анатазного типа размером 6-8 нм. Синтезированные терполимеры обладают способностью к УФ-индукцированным одноэлектронным переходам $Ti^{4+} + e^- \leftrightarrow Ti^{3+}$, обеспечивающим изменение

оптической плотности материалов в видимой области спектра и переключение режимов «гидрофобность-гидрофильтрность» их поверхности при световом воздействии. Впервые проведена гидрофобизация органо-неорганических терполимеров фторакрилатными латексами, сохраняющими высокую оптическую прозрачность материалов, и доказана их способность к переключению режимов смачивания. Показано, что органо-неорганические терполимеры проявляют высокую фотокаталитическую активность при разложении загрязнителей на их поверхности при УФ-воздействии, что свидетельствует об их самоочистке. Выявлена высокая антибактериальная активность терполимеров по отношению к бактериям *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*.

Степень обоснованности и достоверность результатов, представленных в настоящей работе получены с применением современных методов исследования, таких как хромато-масс-спектрометрия, атомно-силовая микроскопия, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, ЭПР-спектроскопия и др. Комплекс полученных данных внутренне непротиворечив и не вызывает сомнений в достоверности полученных результатов.

Практическая значимость. В работе получены ценные данные о свойствах и технологии получения «сумных» дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. Получены адгезионно прочные тонкие самоочищающиеся покрытия из органо-неорганических терполимеров на подложках различной природы, проявляющие стабильность теплофизических, физико-механических, адгезионных, оптических, фотохромных свойств, а так же способности к обратимой гидрофилизации и фотокаталитической активности после их экспозиции в окружающей среде в европейской части России в течение 20 месяцев.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в области высокомолекулярных соединений в Московском государственном университете

им. М.В. Ломоносова, Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Санкт-Петербургском государственном университете, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук, Волгоградском государственном техническом университете, Московском технологическом университете (МИТХТ), а также в учебных общих и специальных курсах по теоретическим основам синтеза полимерных нанокомпозитов, органо-неорганических сополимеров и свойствам и применению.

Замечания по диссертационной работе.

Работа производит хорошее впечатление, но не лишена некоторых недостатков:

1. Из текста диссертации не вполне понятно, каким образом устанавливался состав материалов, для которых исследовали широкий комплекс свойств? Есть ли какие-либо доказательства ковалентного связывания полититаноксида с полимерной матрицей?

2. Целесообразно было бы обработать и более детально проанализировать данные разложения азокрасителей в присутствии плёнок органо-неорганических терполимеров в качестве фотокатализаторов. Насколько общими являются полученные результаты по фотокаталитическим свойствам нанокомпозитов для других систем?

3. Учитывая мировой интерес к самоочищающимся покрытиям, необходимым является вопрос о защите патентом разработанных материалов с переключаемым режимом смачивания.

4. Не совсем понятно, каким образом проводился эксперимент по изучению скоростей затемнения и просветления терполимеров, какая оптическая схема при проведении эксперимента?

5. На рис. 21 и рис. 31 диссертации отсутствует нумерация кривых.

В целом отмеченные недостатки и замечания носят лишь рекомендательный характер и не затрагивают основные положения работы, возможно, автор учитет их в последующей работе.

Представленное диссертационное исследование Рябковой О.А. характеризуется строгой последовательностью, четким изложением результатов научных исследований, соответствием содержания работы поставленным целям и задачам, обоснованностью сделанных выводов и практических рекомендаций. Настоящая работа выполнена на высоком методологическом уровне, отличается доказательностью и достоверностью полученных данных.

Заключение

В целом работа Рябковой Ольги Андреевны по своей актуальности, научной и практической значимости удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения, (химические науки), и соответствует п. 3, 4 и 9 паспорта специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения, а автор, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация оценивалась в соответствии с требованием п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 Кандидатская диссертация Рябковой О.А. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для химии высокомолекулярных соединений, а именно: установлены закономерности образования TiO₂-содержащих органо-неорганических сополимеров, выявлены условия получения сополимеров, проявляющих наилучшие фотохромные свойства, и выполнена гидрофобизация поверхности материалов, проведено комплексное исследование структуры, оптических, физико-механических, теплофизических, фотокаталитических, антибактериальных свойств покрытий на основе синтезированных сополимеров, их способности к переключению режимов смачивания после моделирования их эксплуатации в реальных условиях окружающей среды.

Диссертационная работа Рябковой О.А. была заслушана и обсуждена на расширенном заседании кафедры «Технологии пластических масс», протокол №11 от 30 мая 2023 года.

Председатель расширенного заседания кафедры ТПМ
д.х.н., проф. кафедры ТПМ

Русанова
Светлана Николаевна

Секретарь расширенного заседания кафедры ТПМ
к.х.н.

Бутовецкая
Валентина Ивановна

Русанова Светлана Николаевна:

Профессор кафедры «Технологии пластических масс», доктор химических наук (05.17.06)
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 72, корп. Б
Тел. (831)2314322
E-mail s-n-r_2004@mail.ru

Бутовецкая Валентина Ивановна:

Заведующий лаборатории кафедры «Технологии пластических масс»,
кандидат химических наук (02.06.00)
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 72, корп. Б
Тел. (831)2314322

Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Юридический адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул. К.Маркса, 68

Тел.: +7(843)2314216

E-mail: office@kstu.ru

Официальный сайт: <http://www.kstu.ru>



Подпись
Русановой С.
Бутовецкой В.И.

удостоверяю.
Начальник отдела по работе с
сотрудниками ФГБОУ ВО «КНИТУ»
А.Р. Уренцова

«05» 06 23