

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

24.1.222.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 02.11.2022 № 21

О присуждении Саньковой Наталье Николаевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Закономерности формирования и модификации дисперсных полимерных микро- и наноструктур на основе полистирола, полиметилметакрилата и полидивинилбензола» по специальности 1.4.4 «Физическая химия» принята к защите 15 июня 2022 г. (протокол заседания № 13) диссертационным советом 24.1.222.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета № 714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Санькова Наталья Николаевна, 9 февраля 1991 года рождения, в 2017 году окончила очную магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». В 2021 окончила очную аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по направлению подготовки 04.06.01 – «Химические науки». В настоящее время работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки

«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в отделе нетрадиционных каталитических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Научный руководитель – кандидат химических наук Пархомчук Екатерина Васильевна, старший научный сотрудник в отделе нетрадиционных каталитических процессов в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

1. Щипунов Юрий Анатольевич – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией коллоидных систем и межфазных процессов в Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук;

2. Зырянов Виктор Яковлевич – доктор физико-математических наук, профессор, руководитель научного направления Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленного подразделения Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук».

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ), г. Екатеринбург, в своем положительном отзыве, подписанном Сафроновым Александром Петровичем, доктором физико-математических наук, профессором департамента фундаментальной и прикладной химии Института естественных наук и математики (ИЕНиМ) УрФУ, и Гавриловой Людмилой Яковлевной,

кандидатом химических наук, доцентом, директором Департамента фундаментальной и прикладной химии ИЕНиМ УрФУ, указала, что «Диссертационная работа Саньковой Н.Н. посвящена вопросам разработки путей управляемого синтеза полимерных микросфер на основе мономеров стирола, метилметакрилата и кросс-мономера дивинилбензола. <...> В целом, диссертация Саньковой Н.Н. представляет собой законченное научное исследование, характеризующееся актуальностью и новизной, в котором изложены научно обоснованные технологические решения, имеющие важное значение для развития физической химии полимерных дисперсных систем. Выводы диссертации обоснованы и соответствуют ее содержанию. <...> Диссертация «Закономерности формирования и модификации дисперсных полимерных микро- и наноструктур на основе полистирола, полиметилметакрилата и полидивинилбензола» соответствует требованиям пункта 9 Положения ВАК о присуждении ученых степеней и ее автор Санькова Наталья Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Соискатель имеет 30 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 15 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, опубликовано 6 работ, 2 статьи опубликованы в сборниках по материалам конференций, также опубликовано 7 тезисов докладов конференций. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 15 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах 70%.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Sankova N., Parkhomchuk E. Pseudomorphism and Size Stabilization of Hematite Particles in the Organic Phase Synthesis // Journal of Solid State Chemistry. – 2020. – Т.282. – С. 121130.

2. Sankova N., Semeykina V., Selishchev D., Glazneva T., Parkhomchuk E., Kolinko P. Influence of Polymeric Template Impurities on Photocatalytic Properties of Bulk Macroporous TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation in the Gas Phase Oxidation of

Acetone // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2019. – Т.127. – N1.– С.53–67.

3. Sankova N., Semeykina V., Parkhomchuk E. Anomalous Morphology as One of the Stages in the Formation of Polystyrene Particles During Dispersion Polymerization // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2019. – Т.581. – С. 123745.

4. Sankova N., Vyvdenko D., Luzina E., Shestakova D., Babina K., Malakhova Y., Yakush E., Parkhomchuk Polymer particle growth and morphology evolution during dispersion polymerization through optical microscopy// Colloid and Polymer Science. – 2022. – Т.300. – С.625–640.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Института химии ФГБОУ ВО Санкт-Петербургского государственного университета от кандидата химических наук Фетина Петра Александровича, отметившего, что «1. В качестве стабилизатора в осадительной полимеризации соискатель использует поливинилпирролидон различных молекулярных масс (10 000, 40 000, 360 000), и в выводах указывает на отсутствие влияния молекулярной массы на механизм роста полистирольных частиц в выбранном диапазоне молекулярных масс. Подобные утверждения следует дополнить значением индекса дисперсности выбранных полимеров ( $M_w/M_n$ ). 2. В тексте автореферата встречается очень подробное и творческое описание морфологии образованных частиц. Хочется уточнить, морфология «снеговик», «малинка» и «веретено» это переводные англоязычные термины или собственная идея автора?»

2. Из Института биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН от кандидата химических наук Шиловой Надежды Владимировны, отметившей, что «Иногда в работе Саньковой Н.Н. встречаются не очень удачные выражения, например «...частицы изменяются таким образом, что размеры частиц в каждом последующем измерении соответствуют частицам, которые могли бы получиться при слиянии двух частиц на предыдущей стадии». Также Надежда Владимировна отметила, что «Большое внимание в работе было уделено образованию несферических частиц – какое у них может быть (или уже

есть) практическое применение? Интересен также вопрос о том, можно ли эффективно избавиться от стабилизаторов при дальнейшем практическом применении частиц?»

3. От директора ООО «Айвок» кандидата физико-математических наук Долгушина Сергея Анатолиевича, который отметил, что «1) Автор утверждает (стр. 4), что метод введения магнитных наночастиц в полимерные микросферы на стадии синтеза последних приводит к широкому распределению частиц по размерам, особенно в области размеров более 0,5 мкм, или/и низкому содержанию магнитной фазы. Рецензенту данное утверждение не понятно. Предлагается привести объяснение данной взаимосвязи. 2) Используемые термины «хорошие»/«плохие» растворители (стр. 15) неочевидны. Предлагается заменить, используемые термины на научные или привести свойства, характеризующие данные растворители.»

4. Из Института химии твердого тела и механохимии СО РАН от кандидата химических наук Политова Анатолия Александровича, отметившего, что «1. В третьей главе, разделе первом и втором и в других частях диссертации приводятся средние размеры синтезированных частиц. При обработке какого количества частиц были получены представленные в диссертации результаты их среднего размера? 2. Какие перспективы масштабирования описанных в диссертации методов синтеза частиц и гибридных материалов на их основе?»

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается её высоким уровнем проводимых исследований в таких областях, как физика и химия высокомолекулярных соединений, полимерные феррогели, композиты на основе полимерных материалов и диоксида титана. Выбор в качестве оппонента д.х.н. Щипунова Юрия Анатольевича обосновывается его высокой квалификацией в широкой области знаний по коллоидной и физической химии полимерных материалов, исследованию и модификации полимерных структур, а также наличием публикаций в соответствующей области исследования. Выбор в качестве оппонента д.ф.-м.н. Зырянова Виктора Яковлевича обосновывается его высокой квалификацией в области исследования структурных и

электрооптических свойств монодисперсных полимерных частиц, опытом разработки различных структурированных полимерных и композиционных материалов, наличием публикаций в соответствующей области исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

методами сканирующей электронной микроскопии, динамического рассеяния света и оптической микроскопии показано влияние процесса коагуляции на формирование морфологии полистирольных частиц и скорость роста частиц в дисперсионной полимеризации;

разработаны оригинальные методики получения монодисперсных сверхсшитых частиц и дисперсных структур несферической морфологии на основе полистирола-полидивинилбензола и полиметилметакрилата-полиэтиленгликольдиметакрилата;

разработаны методики получения флуоресцентных полимерно-магнитных частиц;

предложены критерии выбора полимерных частиц-носителей для их эффективной модификации магнитными наночастицами и спектрального кодирования флуоресцентными красителями;

показано, что при термическом воздействии на полистирольные микросферы с включениями олеата железа (III), полимер оказывает стабилизирующее влияние на размер и фазовый состав образующихся оксидов железа;

показано влияние примесей инициатора в составе полимерных частиц на физико-химические и фотокаталитические свойства диоксида титана, получаемого темплатным методом.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

раскрыто влияние процесса коагуляции на формирование морфологии полистирольных частиц и скорость роста частиц в дисперсионной полимеризации. Полученные кинетические кривые роста частиц с различными стерическими стабилизаторами могут быть использованы для проверки

применимости теоретических моделей, описывающих дисперсионную полимеризацию;

установлено, что скорость роста частиц зависит от молекулярной массы стабилизатора. В условиях значительного избытка стерического стабилизатора, при дальнейшем повышении его концентрации, коэффициент вариации частиц продолжает уменьшаться, что свидетельствует о том, что избыток стерического стабилизатора не является единственным условием для эффективной стабилизации частиц;

установлен стабилизирующий эффект полимерной матрицы в отношении размера и фазового состава оксидов железа при термической обработке композита – полистирольные микросферы/олеат железа (III);

установлены корреляции между химическим составом остатков инициатора в полимерных частицах и фотокаталитическими свойствами диоксида титана, полученного темплатным методом.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны методики получения монодисперсных сверхсшитых частиц и дисперсных структур несферической морфологии на основе полистирола-полидивинилбензола и полиметилметакрилата-полиэтиленгликольдиметакрилата;

исходя из изложенного механизма роста частиц, предложены методы позволяющие получать частицы несферической морфологии;

разработаны методики получения флуоресцентных полимерно-магнитных частиц;

определены физико-химические свойства перспективных частиц-носителей для эффективного введения магнитных наночастиц и спектрального кодирования флуоресцентными красителями.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

представленные результаты получены с использованием современного оборудования и стандартизованных процедур для характеристики материалов. Теоретическое описание механизма роста дисперсных структур построено на

известных и проверяемых данных. Результаты работы проходили экспертизу в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях;

идея проведенного исследования базируется на изучении и анализе литературы: систематизации и обобщении теоретических и экспериментальных данных по синтезу полимерных дисперсных структур;

корректно использованы результаты, полученные ранее другими авторами, которые процитированы в данной работе;

установлена согласованность полученных автором экспериментальных данных с результатами, представленными в литературе.

Личный вклад соискателя состоит в:

основополагающем участии на всех этапах работы, в том числе в постановке задач и разработке плана научно-исследовательской работы;

поиске, изучении и анализе литературных данных;

постановке экспериментов и проведении исследований;

обработке, систематизации и оценке полученных данных;

подготовке публикаций в рецензируемые издания и представлении результатов на международных и российских конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

от д.х.н. Тихова Сергея Федоровича вопросы о значениях удельной поверхности полученного диоксида титана, о возможностях получения других макропористых оксидов темплатным методом с использованием полимерных частиц;

от д.х.н. Талзи Евгения Павловича вопрос об основных формулировках научной новизны работы;

от д.х.н. Мартьянова Олега Николаевича вопрос о целях и научной новизне при введении коммерчески-доступных магнитных наночастиц в предварительно полученные полимерные частицы;

от д.х.н. Микенас Татьяны Борисовны вопросы о том, какая морфология полимерных частиц, получаемых методом дисперсионной полимеризации,

предпочтительна для получения композитных полимерно-магнитных частиц для дальнейших применений и использовали ли частицы несферической морфологии для нанесения олеата железа;

от д.х.н. Толочко Бориса Петровича вопросы о том, от каких факторов зависит получение монодисперсных или полидисперсных частиц, о причинах наличия полидисперсных частиц на снимках микроскопии, представленных на слайдах, о возможностях получения монодисперсных частиц, с использованием методик описанных в работе; о причинах получения при нагревании оксидов железа из олеата железа в полимерной матрице ввиду наличия сильно-восстанавливающей среды углерода из полимера, о причинах отсутствия значительного количества остаточного углерода в образцах оксидов железа, полученных прокаливанием композита олеат железа/полистирольные частицы;

от д.х.н. Ведягина Алексея Анатольевича вопросы о том, как результаты фотокаталитических испытаний соотносятся с результатами других работ по фотокатализу, выполняемых в институте, о том, кто проводил фотокаталитические испытания, о том, является ли темплатный метод настолько универсальным ввиду значительного увеличения фотокаталитической активности по сравнению с коммерческим фотокатализатором;

от д.х.н. Адонина Николая Юрьевича вопросы о том, что использовалось в качестве растворителя для олеата железа, проводились ли исследования влияния гидродинамических режимов на свойства полученных образцов полимерных структур.

Соискатель Санькова Н.Н. согласилась с замечаниями, ответила на заданные в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

По поводу вопросов д.х.н. Тихова С.Ф. пояснила, что средние значения удельной площади поверхности, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота и рассчитанные по уравнению БЭТ, сравнительно низкие. Также был продемонстрирован слайд со значениями удельной площади поверхности образцов диоксида титана. Другие макропористые оксиды также можно получать методом темплатного синтеза с использованием полимерных частиц и в нашей

лаборатории, например, получен макропористый оксид алюминия с использованием данного метода.

По поводу вопроса д.х.н. Талзи Е.П. пояснила, что основные пункты научной новизны можно сформулировать следующим образом: показано, что временной период роста полистирольных частиц в дисперсионной полимеризации за счет механизмов коагуляции первичных частиц гораздо более длительный, чем предполагается в рамках существующей модели роста таких дисперсных структур; показано, на примере диоксида титана, что состав удаляемого темплата может оказывать существенное влияние на фотокаталитическую активность диоксида титана, и в более широком смысле на такие типы полупроводниковых катализаторов и функциональных материалов, физико-химические свойства которых особенно чувствительны к небольшим количествам примесей; разработаны оригинальные методики получения флуоресцентных полимерно-магнитных частиц.

По поводу вопроса д.х.н. Мартьянова О.Н. пояснила, что основная цель в этой части работы состояла в дальнейшем практическом применении подобных композитных структур в мультиплексном планарном иммуноанализе. Поскольку в планарном иммуноанализе важно, чтобы композитные частицы были закреплены в одной плоскости, в исходные полимерные частицы вводили магнитную фазу. Несмотря на наличие на мировом рынке некоторых типов коммерчески-доступных флуоресцентных полимерно-магнитных частиц, они могут значительно отличаться друг от друга по составу, размеру, морфологии и другим физико-химическим свойствам и их эффективность использования в том или ином методе анализа может также значительно отличаться.

По поводу вопросов д.х.н. Микенас Т.Б. пояснила, что теоретически частицы несферической морфологии лучше подходят для нанесения магнитных наночастиц ввиду увеличения площади поверхности. Однако частицы несферической морфологии еще не получили такого же широкого распространения в качестве носителей как гладкие сферические частицы в коммерческих системах для иммунодиагностики. Дальнейшее развитие иммунологических тест-систем возможно и на частицах несферической

морфологии. В настоящей работе нанесение олеата железа на частицы несферической морфологии не описано.

По поводу вопросов д.х.н. Толочко Б. П. пояснила, что диапазоны условий для получения монодисперсных частиц давно известны и они достаточно широкие, в этих диапазонах гораздо сложнее получить полидисперсные, чем монодисперсные частицы. Особенность в этом отношении есть только у сверхсшитых частиц, поскольку при увеличении кросс-мономера в смеси, происходит процесс агрегации за счет эффектов автоускорения, в частности, гель-эффекта, с формированием макрогеля, частиц с эффективным диаметром более 100 мкм. В таких системах более сложно получить монодисперсные частицы, поэтому в данной работе предлагается уменьшать общую долю мономера в реакционной смеси для получения монодисперсных морфологически-однородных микрогелей. Существуют, описаны и другие способы, но предлагаемая в работе методика кажется оптимальной для тех случаев, когда не требуется высокая концентрация частиц в итоговом образце. Что касается полидисперсных частиц, снимки которых представлены на слайдах, то они демонстрируют эволюцию морфологии и распределения частиц по размерам на начальных стадиях роста частиц и при дальнейшем росте мелкие частицы зачастую поглощаются более крупными частицами и поэтому при увеличении глубины конверсии вероятнее всего получатся либо монодисперсные частицы, либо квази-монодисперсные частицы. На основании того какие распределения частиц по размерам мы видим на снимках на начальных стадиях роста частиц далеко не всегда можно судить о том получатся ли на выходе полидисперсные частицы или монодисперсные из-за процессов коагуляции. В настоящей работе в большинстве полученных образцов частицы были монодисперсными. Значительная доля полистирола, более 90%, при нагревании деполимеризуется до стирола и далее при нагревании стирол может окисляться на воздухе. Стирол и продукты его окисления улетучиваются при нагревании. Элементный анализ полученных этим методом оксидов железа в работе не проводили, но исходя из узких пиков, отнесенных к гематиту или магнетиту по

РФА, значительного количества углерода не остается. Согласно литературным данным, в подобных системах остается не более 1-2 мас.% углерода.

По поводу вопросов д.х.н. Ведягина А.А. пояснила, что фотокаталитические испытания образцов диоксида титана проводились в группе фотокатализа. Часть испытаний была выполнена к.х.н. Дмитрием Сергеевичем Селищевым и другая часть выполнена самостоятельно. Результаты работы согласуются с другими данными, полученными в группе фотокатализа, например, коллеги также давно изучают влияние примесей азота на активность. В данной работе не утверждается, что темплатный метод с использованием полимерных частиц дает значительные преимущества в окислении любых субстратов. Фотокаталитические испытания проводились в реакции окисления ацетона в газовой фазе и ацетон – это достаточно малая молекула, тогда как макропоры необходимы только в реакциях с достаточно крупными субстратами. Поэтому метод не является универсальным. Основной тезис в работы заключается во влиянии химического состава полимерных частиц на фотокаталитическую активность диоксида титана получаемого темплатным методом.

По поводу вопросов д.х.н. Адонина Н.Ю. пояснила, что раствор для набухания полимерных частиц представлял собой олеат железа растворенный в смеси толуола и гексана. Режим перемешивания – это действительно существенных фактор, который может значительно влиять на свойства получаемых полимерных структур, в частности на морфологию и размер. Однако в данной работе систематического исследования влияния гидродинамических режимов на свойства дисперсных структур не проводилось. Ранее в лаборатории были проведены исследования влияния скорости перемешивания на средний размер полимерных частиц, получаемых методом эмульсионной полимеризации, и из этих экспериментов можно сказать, что, как минимум, скорость перемешивания влияет на размер частиц. При изменении режима перемешивания также наблюдали случаи изменения морфологии или размера, однако существенные изменения характерны не для всех систем.

На заседании 2 ноября 2022 года диссертационный совет принял решение присудить Саньковой Н.Н. ученую степень кандидата химических наук за решение задачи по установлению общих закономерностей роста полимерных частиц в процессе дисперсионной полимеризации для уточнения механизма коагуляции и выяснения причин формирования частиц несферической морфологии, по разработке методик получения моодисперсных полимерных частиц с различной степенью сшивки и морфологии, по исследованию стабилизирующего влияния полимерной матрицы на размер и фазовый состав оксидов железа при термической обработке композита из олеата железа(III) и полистирольных частиц, по установлению влияния полимерных частиц, используемых в качестве темплата, на свойства фотокатализаторов на основе макропористого диоксида титана. Использование результатов работы поможет разработать частицы-носители, пригодные для введения магнитных наночастиц и широкого спектрального кодирования флуоресцентными красителями, и эффективные макропористые фотокатализаторы на основе диоксида титана. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертация Саньковой Н.Н. полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 1.4.4 «Физическая химия» участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали «за» - 13, «против» - 0, недействительных бюллетеней – 1.

Заместитель председателя  
диссертационного совета,  
д.х.н., профессор РАН

Николай Юрьевич Адонин

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.х.н.

Алексей Анатольевич Ведягин

02.11.2022