

ОТЗЫВ

официального оппонента, д.ф.-м.н. Зырянова Виктора Яковлевича, на диссертационную работу Саньковой Натальи Николаевны «Закономерности формирования и модификации дисперсных полимерных микро- и наноструктур на основе полистирола, полиметилметакрилата и полидивинилбензола», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия

Актуальность темы диссертации

Научный и практический интерес к дисперсным полимерным структурам с заданными свойствами в мире остается высоким, и вместе с тем продолжают развиваться технологические подходы к синтезу и модификации полимерных коллоидов, что позволило в последние годы получить частицы несферической морфологии, а также композитные частицы с новыми свойствами. Классификация различных дисперсных полимерных структур постепенно усложняется и объектов для фундаментальных и прикладных исследований становится все больше. Актуальность исследований, проведенных в данной работе, обусловлена возрастающей ролью различных полимерных и композитных нано- и микрочастиц в таких областях, как биохимический анализ, сенсорные материалы, оптика, биомедицина. Создание отечественной методической и материальной базы для решения задач в перечисленных областях особенно востребовано с учетом того, что зарубежные приборы и реактивы, использующие различные типы полимерных монодисперсных частиц, достаточно дороги и зачастую недоступны. Поэтому диссертация Саньковой Натальи Николаевны, посвященная созданию и исследованию материалов на основе полимерных структур, является актуальной.

Научная новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций

В ходе выполнения диссертационной работы Саньковой Н.Н. проведены исследования влияния молекулярной массы и количества стерического стабилизатора на скорость роста полимерных частиц в процессе дисперсионной полимеризации. Для автоматизированной обработки изображений объектов на снимках оптической и растровой электронной микроскопии использованы методы глубокого машинного обучения. Разработаны оригинальные методики получения частиц из полистирола/полидивинилбензола и полиметилметакрилата, в том числе несферической морфологии, а также методики получения флуоресцентных полимерно-магнитных монодисперсных частиц. Показано влияние химического состава полимерных частиц на физико-химические и фотокаталитические свойства диоксида титана, полученного

темплатным методом. Таким образом, диссертационная работа отвечает требованиям научной новизны.

Значимость работы для науки и практики

Значимость диссертационной работы для науки заключается в том, что полученные кинетические кривые роста полимерных частиц могут быть использованы для проверки применимости теоретических моделей, описывающих гетерогенную полимеризацию. Практический интерес представляют разработанные методики синтеза дисперсных полимерных структур, методики модификации полимерных частиц флуоресцентными красителями и магнитными добавками.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Результаты исследований представлены и прошли обсуждение на 7 научных российских и международных конференциях. По итогам работы опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, входящих в международные базы цитирования и 1 статья в журнале, индексируемом РИНЦ. Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций определяется большим объемом экспериментальных материалов, применением стандартизованных методов характеристики полимерных структур, современного оборудования, воспроизводимостью данных, а также их согласованностью с результатами независимых исследований.

Оценка содержания диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы с 277 источниками и двадцати четырех приложений. Работа изложена на 176 страницах основного текста и 41 странице приложений, содержит 82 рисунка и 17 таблиц.

Во **введении** дано обоснование актуальности работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены степень разработанности темы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и апробация результатов.

В литературном обзоре (**первая глава**) описаны перспективы применения полимерных частиц в промышленности, методы синтеза дисперсных полимерных структур и физико-химические основы получения полимерных коллоидов в органических средах. Здесь также приведено заключение, описывающее основные проблемы в обсуждаемой области знаний, на рассмотрение которых направлена представленная диссертация.

В экспериментальной части (**вторая глава**) достаточно подробно описаны методики синтеза полимерных микро-, наноструктур и композитных материалов, методы исследований и испытаний полученных образцов.

В **третьей главе** представлены результаты исследования влияния стерических стабилизаторов на скорость роста и механизм коагуляции полистирольных частиц в процессе дисперсионной полимеризации. Показано, что полимерные частицы способны коагулировать в первые несколько часов после фазового разделения, несмотря на присутствие достаточного количества стерического стабилизатора, и скорость роста частиц зависит от молекулярной массы стабилизатора. Показан вклад процесса коагуляции в изменение морфологии получаемых частиц. Исходя из изложенного механизма роста частиц, предложено несколько способов фиксирования неравновесной морфологии полимерных структур.

В **главе четыре** обсуждаются данные, полученные при разработке методик синтеза монодисперсных полимерных структур методами осадительной полимеризации и двухстадийного набухания. Сшитые частицы, полученные указанными методами, рассматриваются в качестве альтернативы частицам, получаемым методом дисперсионной полимеризации, для использования их в качестве носителей магнитных наночастиц и красителей.

Глава пять посвящена получению полимерно-магнитных частиц и флуоресцентных полимерно-магнитных частиц. В работе автор предлагает использовать предварительно полученные монодисперсные полимерные частицы в качестве носителей магнитной фазы и флуоресцентных красителей. Выбор данного подхода вполне обоснован стремлением сохранить узкое распределение частиц по размерам. Результаты экспериментов, в которых в качестве источника магнитной составляющей использовался олеат железа (III), а в качестве носителей были использованы несшитые частицы, указывают на наличие определенных требований к частице-носителю, которые и были сформулированы автором. В работе также был показан эффект выраженный в том, что при набухании несшитых полимерных частиц олеатом железа с последующей термической обработкой на воздухе, наблюдается стабилизация размера и фазового состава оксидов железа. Автором успешно разработана методика модификации предварительно полученных сверхсшитых полимерных микросфер магнитными наночастицами и флуоресцентными красителями.

Шестая глава посвящена получению полимерных частиц методом эмульсионной полимеризации и их использованию в качестве темплата для создания макропористого материала на основе диоксида титана для дальнейших фотокаталитических применений. Автором установлено, что примеси от темплата (полимерных частиц) в виде серы, азота,

углерода оказывают большее влияние на физико-химические свойства и фотокаталитическую активность диоксида титана, чем структурные эффекты. Показано также, что природа темплата может влиять на фазовый состав диоксида титана.

По диссертационной работе Саньковой Н.Н. имеются следующие вопросы и замечания:

1. Оценивалась ли агрегативная устойчивость полимерных частиц, когда на них наносили краситель и магнетит? Как долго могут храниться такие системы?
2. Каким образом при прокалке полимерных частиц с Fe (III) в атмосфере кислорода получали Fe (II, III)?
3. В заключении диссертации пункт 6 хотя и добавляет информацию о составе микрогелей, однако, по сути, дублирует пункт 4. С какой целью были разделены эти два пункта?
4. Неудачно обозначены фрагменты рисунка 18, где есть два снимка, обозначенных буквой А и два снимка, обозначенных буквой Б. Читателю остается лишь догадываться, чем отличаются снимки с одинаковым обозначением.
5. Встречаются фотоснимки, на которых отсутствуют масштабные линейки (например, см. рисунки 20 Б, 42, 47 А, 49), что затрудняет анализ размерных параметров системы.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. На основании анализа диссертационного материала считаю, что рецензируемая работа Саньковой Н.Н. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой в результате проведенных исследований решены важные задачи в области изучения закономерностей роста монодисперсных полимерных структур и получения композитных материалов. По объему и качеству выполненных исследований, актуальности сформулированных и решенных задач, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов представленная работа полностью отвечает требованиям п.9 Положения о порядке присуждении ученых степеней, утвержденного Правительством Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г, а ее автор, Санькова Наталья Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук (01.04.05 – «Оптика»), профессор,
руководитель научного направления, заведующий лабораторией молекулярной спектроскопии Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного

бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)

/Зырянов Виктор Яковлевич/

(подпись)

(расшифровка подписи)

Почтовый адрес: 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/38

E-mail: z

Контактный телефон ИФ СО РАН: -

Дата составления отзыва: 04 октября 2022 года

Подпись Зырянова В.Я. заверяю,

Ученый секретарь ИФ СО РАН –
обособленного подразделения
ФИЦ КНЦ СО РАН, к.ф.-м.н.