

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель проректора по науке
Уральского федерального университета
им. Б.Н.Ельцина, профессор,
доктор физико-математических наук

А.О. Иванов

ОТЗЫВ

ведущей организации по диссертации
Саньковой Натальи Николаевны

«Закономерности формирования и модификации дисперсных полимерных микро- и наноструктур на основе полистирола, полиметилметакрилата и полидивинилбензола»,
представленной к защите на ученую степень кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Диссертационная работа Саньковой Н.Н. посвящена вопросам разработки путей управляемого синтеза полимерных микросфер на основе мономеров стирола, метилметакрилата и кросс-мономера дивинилбензола. Полимеры на основе данных мономеров хорошо известны и находят широкое применение в промышленности, технике и технологии как в форме конструкционных пластиков, так и в форме водных дисперсий различного состава – латексов, используемых преимущественно в лакокрасочных материалах разнообразного назначения. В последнее время наметился ряд новых перспективных областей применения полимерных дисперсий, в частности их использование в медицине для целей технологии комплексного мульплексного иммуноанализа. Суть этого перспективного современного метода диагностики состоит в одновременной экспрессной регистрации иммунного ответа на смесь биологически активных факторов с разделением вклада от каждого из них. Принципиально это может быть достигнуто использованием ансамбля монодисперсных полимерных частиц, каждая из которых является носителем определенного типа антигена, чувствительного к конкретному фактору. Помимо функции связывания с антигеном частица-носитель также должна обеспечивать возможности ее управляемого позиционирования и количественной регистрации наличия в системе. Решение этих задач выдвигает новые требования к полимерным дисперсным материалам, которые могут быть использованы в качестве носителей. Именно задача обеспечения требуемых параметров дисперсности полимерных микросфер и ставилась в качестве основной в диссертационной работе Саньковой Н.Н. В той связи, тематика диссертации несомненно является актуальной.

Диссертационная работа представляет собой большое по объему экспериментальное исследование преимущественно синтетической направленности. Общий объем диссертации составляет 213 страниц, из которых основной материал изложен на 172 страницах и дополнен обширным Приложением на 40 страницах, которое следует рассматривать как неотъемлемую часть диссертации, и в которой конкретизируются многочисленные и разнообразные методики синтеза полимерных микросфер, использованные в работе. В диссертации приведено огромное число рисунков – 82 в основном тексте работы, в большинстве своем электронных микрографий, иллюстрирующих морфологию и размеры полимерных микросфер, получаемых по

конкретной методике синтеза. В диссертации представлен обширный библиографический список, включающий 277 литературных источников.

Диссертация Саньковой Н.Н. построена традиционным образом. В ней имеется Введение, глава 1 – Литературный обзор, глава 2 – описание экспериментальных методик и главы 3, 4, 5, 6, в которых изложены и обсуждены полученные автором экспериментальные результаты. В конце каждой главы имеется краткое заключение по ее содержанию. Итоговое заключение диссертации представлено в форме конкретных выводов по проделанной работе.

В литературном обзоре дается общий анализ состояния работ по синтезу, исследованию свойств и использованию полимерных микросфер с упором на рассмотрение различных вариантов полимеризации – эмульсионной, дисперсионной, осадительной. Особенностью диссертации является то, что существенная часть анализа литературы выполнена в последующих главах в связи с обсуждением авторских результатов.

Экспериментальная часть содержит описание основных экспериментальных методик синтеза и методов аттестации получаемых полимерных дисперсий и материалов на их основе. Конкретные рецептуры и условия синтеза вынесены в большое по объему хорошо структурированное Приложение.

Среди глав 3, 4, 5, 6, в которых представленные авторские результаты, наиболее большой по объему является глава 3, которая посвящена анализу возможностей дисперсионной полимеризации стирола для синтеза полимерных микросфер с заданным распределением по размерам. В главе основное внимание уделено исследованию влияния полимерных стабилизаторов, в частности поливинилпирролидона разной молекулярной массы на размеры и морфологию синтезируемых полимерных частиц. Закономерности синтеза обсуждаются с позиций коагуляционного механизма роста полимерных частиц, влияния температуры и среды синтеза на процессы гомо- и гетерокоагуляции. Рассмотрены процессы формирования полимерных микросфер на основе как линейного, так и сшитого полистирола.

В главе 4 рассмотрено два разных синтетических подхода: осадительная полимеризация и полимеризация с двухстадийным набуханием. Методом осадительной полимеризации синтезированы микросфера на основе кросс-мономера – дивинилбензола, которые являются плотносшитыми. В методе двухстадийного набухания синтез полимерных частиц проводят на затравочных полимерных микросферах, которые затем набухают в две стадии: на первой набухание проводится во вспомогательном растворителе, который позволяет увеличить объем частицы, на второй в систему вводят мономер или мономерную смесь, которые проникают в набухшую частицу и затем полимеризуются.

Главы 5 и 6 посвящены рассмотрению примеров синтеза функционализированных полимерных дисперсий для прикладных целей. В главе 5 рассматривается синтез полимерно-магнитных частиц с флуоресцентными метками, перспективных для опробования в биомедицинских целях. Ряд полученных образцов был испытан в условиях планарного иммуноанализа. В главе 6 представлено использование полимерных микросфер для темплатного синтеза фотокатализаторов на основе диоксида титана и результаты тестирования полученных материалов на примере реакции окисления ацетона.

Большой объем диссертационной работы имеет и обратную сторону – имеется ряд не вполне корректных определений, ряд высказанных положений недостаточно подкреплен экспериментальными данными. Так, например, температура стеклования отнесена к вязкоэластичным (правильнее вязкоупругим) свойствам полимерных частиц (п. 1.6.2 диссертации), между тем, температура стеклования – это релаксационное свойство, что не одно и то же. На странице 122 указывается, что переход из стеклообразного в вязкотекучее состояние при термодеструкции может способствовать понижению тепловыделения, что невозможно, поскольку данный переход является не фазовым, а релаксационным и не сопровождается тепловым эффектом. В главе 3 большое внимание уделено обсуждению кинетических зависимостей, однако конкретных кинетических параметров процесса синтеза (например: скорость, порядок реакции, константа скорости) не приводится. При обсуждении влияния качества растворителя на ход реакции синтеза отнесение растворителей к «хорошим» или «плохим» не подкрепляется количественными характеристиками. При обсуждении фазового разделения при полимеризации не приведены конкретные диапазоны составов и температур, отвечающих областям гомогенности. Имеется ряд опечаток. Так, на рисунке 1 не приведено процентное соотношение по областям применения за исключением медицины и биотехнологии. На рисунке 25 очевидная опечатка в концентрации ПВП – она не может иметь порядок г/мл. В таблице 7 значения молекулярной массы, по-видимому, имеют размерность кДа, что не указано.

Вопросы по диссертации.

1. На странице 72 приводятся результаты исследования влияния разных стабилизаторов – поливинилового спирта, полиакриловой кислоты и гидроксипропил целлюлозы на размер частиц и выход продукта при дисперсионной полимеризации стирола. При этом при использовании поливинилового спирта и размеры, и выход существенно ниже, чем в других случаях. В чем состоит причина таких различий?
2. В разных местах диссертации обсуждается влияние молекулярной массы полимера в составе синтезированных частиц. Проводили ли систематический анализ молекулярной массы при синтезе полимерных частиц? Каким методом? В экспериментальной части сведения об этом не приводятся.
3. На страницах 113, 114 обсуждаются значения степени набухания частиц. Значения приведены на рисунке 59 в единицах относительного изменения диаметра. Непонятно, о чём идет речь: об изменении объема частиц в процессе поглощения низкомолекулярной жидкости или о суммарном увеличении размеров частиц после повторной полимеризации.
4. На страницах 129, 130 и на рисунке 71 указывается точное соотношение числа адсорбированных наночастиц, приходящихся на одну полимерную микросферу. Непонятно, как его задавали, учитывая, что в процессе промывки часть наночастиц вымывалась.

В целом, диссертация Саньковой Н.Н. представляет собой законченное научное исследование, характеризуемое 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. Материалы, представленные в диссертации, апробированы

в большом числе научных публикаций в реферируемых журналах индексируемых в международных базах данных, и докладывались на представительных научных конференциях. Предложенные в диссертации экспериментальные методики синтеза могут быть рекомендованы к использованию в научных учреждениях и промышленных предприятиях, занимающихся исследованием и производством полимерных дисперсий, в частности, в Московском государственном университете, в Уральском федеральном университете (Екатеринбург), в Институте высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург), в Институте элементоорганических соединений (Москва), в Научно-исследовательском институте химии и технологии полимеров им. академика В.А.Каргина (Дзержинск, Нижегородская обл.).

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»

Отзыв составлен профессором А.П. Сафоновым, доктором физико-математических наук, профессором Департамента фундаментальной и прикладной химии Института естественных наук и математики Уральского федерального университета им. Б.Н.Ельцина (ИЕНИМ УрФУ). Отзыв обсужден на заседании Департамента фундаментальной и прикладной химии 30 сентября 2022 года (протокол №10)

Профессор Департамента фундаментальной и прикладной химии ИЕНИМ УрФУ, профессор, доктор физико-математических наук
Директор Департамента фундаментальной и прикладной химии ИЕНИМ УрФУ, доцент,
кандидат химических наук

Александр Петрович Сафонов

Гаврилова Людмила Яковлевна

ФГАО ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. 62002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

Тел.: +

E-mail: