



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ
(РУДН)

ул. Миклухо-Маклая, д. 6, Москва, Россия, 117198
ОГРН 1027739189323; ОКПО 02066463; ИНН 7728073720

Тел. (495) 434-53-00; факс (495) 433-15-11;
www.rudn.ru; E-mail: rudn@rudn.ru

24 апреля 20 15

В диссертационный совет

Д 501.001.90 по химическим наукам

при МГУ имени М.В. Ломоносова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» направляет отзыв ведущей организации на диссертацию Тегиной Ольги Яковлевны «Влияние строения привитого слоя и структурных параметров носителей на адсорбционные свойства полифторалкилкремнеземов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании семинара кафедры физической и коллоидной химии, протокол № 216-04/08 от «20» апреля 2015 года.

Приложение: отзыв на 5 стр. в 2 экз.

Проректор по н

Профессор



Кирабаев Н.С.

Исп. Михаленко И.И. тел. 8 926 315 0677

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор

Российского университета дружбы народов

профессор С. Кирабаев

» апреля 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу **Тегинной Ольги Яковлевны**

«Влияние строения привитого слоя и структурных параметров носителей на адсорбционные свойства полифторалкилкремнеземов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Фторполимеры с гидрофобными поверхностями широко используются в технике (машиностроение, микро- и нанoeлектроника, мембраны в химических источниках тока, водоотталкивающие и самоочищающиеся покрытия и др.), а также в медицине и фармации. Гибридные органо-неорганические материалы на основе оксида кремния с мезо/микропористой структурой и привитыми фторсодержащими группами имеют перспективные применения, поскольку обладают супергидрофобной и олеофобной поверхностью. Химически модифицированные кремнеземы (ХМК), относящиеся к основным сорбентам для ВЭЖХ, проявляют новые свойства и отличный от исходного материала характер взаимодействия адсорбат-адсорбент, который регулируется варьированием природы и концентрации привитых групп. В основе создания функциональных ХМК лежат фундаментальные основы химии поверхности кремнеземов, заложенные в работах А.В.Киселева и соотр.. Данное исследование продолжает это направления адсорбционной науки. Объектами модифицирования фторалкилсиланами являются как традиционные сорбенты Силохром С-120 (ASG) и силикагель (SG), так и новые мезопористые мезофазные материалы (МММ). К ним относится кремнезем SBA с гексагональной структурой однородных пор ($d = 4-14$ нм).

Целью работы было изучение физико-химических характеристик ранее не исследованных систем, включающих кремнеземы, отличающиеся по параметрам пористой структуры, химическому строению и плотности привитого слоя, и большой список адсорбатов-тестов адсорбционно-статическими, газо-хроматографическими и другими методами.

Реализация поставленной цели достигалась последовательным решением задач, сформулированных в трех пунктах, указанных в диссертации и автореферате.

Целесообразность и актуальность работы очевидны, поскольку в ней исследованы новые сорбционные материалы в виде кремнеземов с полифторорганическими слоями разного состава, структуры и плотности прививки. Автор получила термодинамические характеристики адсорбции для широкого спектра веществ-гомологов, исследовала гидрофобность поверхности на основании полных изотерм адсорбции-десорбции тестовых молекул (азот, гексан, бензол, вода) и провела оценку краевых углов смачивания азота, бензола и гексана в цилиндрических порах исходного и модифицированного кремнезема.

Результаты диссертационной работы О.Я. Тегиной могут быть использованы для разработки защитных покрытий, сорбентов, мембран и носителей катализаторов, материалов для фармацевтики, отличающихся тем, что адсорбционный потенциал поверхности кремнезема, её сродство к углеводородам, кислород- и азотсодержащим молекулам (селективность и функциональность) регулируется полифторалкильными модификаторами, которые мало влияют на эффективный диаметр пор образцов. Все вышесказанное определяет *практическую значимость* данного исследования.

Научная новизна работы заключается в следующих результатах: определены неизвестные ранее характеристики гидрофобизированных сорбентов – кремнезема SBA-15 с привитым перфторгексилсиланом, а также силикагеля и силохрома с привитыми линейными и разветвленными трифункциональными силанами; автором установлено, что плотность прививки и природа фторорганического модификатора практически не влияют на степень гидрофобности нанопористых кремнеземов; рассчитаны углы смачивания гексана и бензола в лиофобных порах сорбента, что важно для анализа капиллярных явлений и теоретических вопросов адсорбции.

Достоверность полученных результатов и сделанных на их основе заключений и выводов не вызывает сомнений, поскольку она базируется на согласованности литературных сведений, теоретических моделей и оригинальных экспериментальных данных. В работе используются современные аппаратные методы изучения свойств сорбентов – газовая хроматография («Хром-5»), адсорбция в статических условиях (весовой метод и анализ удельной поверхности и пористости на приборах ASAP-2020 и ГХ-1), элементный анализ для определения концентрации модификатора (Perkin

Elmer 2400 CHN Analyser), электронная микроскопия СЭМ и ПЭМ, термогравиметрия -ТГА (TA Hi-Res 2950), ИК-спектроскопия (Nicolet "Protege" 460).

Соискателем выполнена большая экспериментальная работа, результаты которой представлены в 20 публикациях, включая 5 статей в научных журналах перечня ВАК.

Диссертация состоит из введения (I), литературного обзора (II), экспериментальной части (III), результатов и обсуждения (IV), выводов (V), списка литературы (VI) и приложения (VII). Работа изложена на 170 стр., написана хорошим языком, не содержит опечаток и не имеет недочетов в оформлении графиков и таблиц. Таблицы в основном вынесены в приложение (их общее число – 41), число графиков – 87, список цитируемой литературы содержит 309 ссылок (23 стр.) и 12 стр. приложения.

Рассмотрим основные результаты. В разделе IV.1 приводятся полученные методами ГХ и ИКС и ТГА характеристики широкопористых кремнезёмов (ASG) с монофункциональным модификатором (хлорполифторалкилсилан) разной природы и плотностью прививки и мезопористых перфторгексилкремнезёмов (SBA). Решается принципиальный вопрос – как влияет плотность прививки и длина цепи модификатора на характер изотерм адсорбции азота при 77 К, бензола и гексана при 298 К, воды, значения константы Генри и рассчитанные из них теплоты q и стандартные энтропии ΔS^0 адсорбции веществ-гомологов рядов n-алканов, кислород-, азосодержащих молекул, ароматических углеводородов. На основании сравнения адсорбции пары бензол-гексан $\alpha = a_{\text{бензол}}/a_{\text{гексан}}$ и разности их теплот адсорбции Δq анализируется вклад специфических (электростатического характера) взаимодействий, другими словами «полярность» поверхности, а полные изотермы адсорбции-десорбции воды характеризуют степень её гидрофобности. Термостабильность привитых слоев (они выдерживают нагрев до 200-300°C) определяется методом ТГА. Модифицирование уменьшает адсорбцию всех веществ за счет «потери» поверхности, но в меньшей степени это относится к SBA15. В разделе IV.2 приводятся аналогичные данные для образцов ASG и SG с трифункциональным модификатором (трихлорсиланы). Здесь плотность прививки выше и составляет 2÷4.4 групп/нм². Пористость, лиофобность и смачиваемость поверхности исследуются по полным изотермам адсорбции-десорбции азота, бензола, гексана с длительностью установления адсорбционного равновесия более 10 часов, что невозможно при использовании автоматов-сорбтомеров.

Достоинства работы: а). Четкий контроль количества введенных групп, которое сравнивается с максимальным значением. Б). ИК-спектроскопический анализ состава поверхности образцов без и с модификатором и адсорбентом (бензол и ацетонитрил); в). Анализ пористой структуры, а именно, не только построенные по изотермам адсорбции азота, бензола и гексана дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам для исходных и модифицированных образцов SGA, SG, SBA (для азота они хорошо согласуются с анализом на ASAP), но и углы смачивания сорбентом пор, которые нельзя определить прямым методом. Конечно, в этой части оригинального подхода требуется совершенствование методики расчета. Во первых, закон Юнга для микро- и нанофаз не выполняется, а используемые в расчете значения толщин пленки модификатора и адсорбционного слоя зависят от многих факторов (температура, упорядочивание! привитых цепей, переориентация молекул сорбента. Плотность прививки также зависит от строения привитого слоя, поэтому содержание модификатора в виде условной степени заполнения (N - число групп на 1 нм^2), определенное элементным анализом по углероду, может и не являться основным фактором для корреляций с адсорбцией (стр.70).

Имеются и другие вопросы и рекомендации критического характера.

1. Почему для селективности ASG к паре бензол-гексан имеет место обратный характер влияния длины цепи у образцов с низкой (серия 2) и высокой N (1) ?
Объяснение дано (с.59) только для высокой специфичности образца с $C_4F_9(2)$.
2. Адсорбционная и энергетическая «одинаковость» поверхности ASG и ASG- $C_8H_{17}(III)$, см. стр.105, рис.IV.2.11 и IV.2.12 связана с энтропийным фактором. Возможно, новые центры специфической адсорбции могут быть остаточным хлором. Поэтому был бы желателен анализ поверхности на хлор и фтор.
3. На стр.48-49 автор пишет, что равенство удерживаемых объемов константе Генри K_T для SBA II остается под вопросом, но всё же K_T пользуется (с.79).

Замечания не влияют на бесспорно высокую оценку выполненной работы.

Результаты диссертации О.Я.Тегинной могут быть рекомендованы к использованию в Вузах и научно-исследовательских коллективах, в которых проводятся фундаментальные и прикладные исследования в области сорбции, катализа, хроматографии, теории адсорбционных явлений в пористых средах, в частности, на Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, в Самарском

государственном университете, Химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург), в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), ГНЦ РФ «НИФХИ» им. Л.Я. Карпова, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), а также для включения в банк адсорбционных данных.

Закключение. Диссертационная работа О.Я. Тегинной на тему «Влияние строения привитого слоя и структурных параметров носителей на адсорбционные свойства полифторалкилкремнезёмов» выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне, соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия и отвечает критериям кандидатских диссертаций. Доля авторского текста (оригинальности) по результатам автоматизированной проверки составила 87 %.

Автореферат и публикации автора отражают содержание диссертации.

Учитывая актуальность, теоретическую и практическую значимость представленной работы, достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных на их основе выводов, считаем, что диссертация представляет законченную научно-квалифицированную работу и соответствует П.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), а её автор – Ольга Яковлевна Тегина – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Соискатель выступила с докладом на научном семинаре кафедры, результаты работы получили положительную оценку. Отзыв ведущей организации, подготовленный проф., д.х.н., И.И. Михаленко, обсужден и утвержден на заседании кафедры физической и коллоидной химии (протокол №№216-04/10 от 14.04. 2015 г.).

Профессор, д.х.н.



/И.И.Михаленко/

Зав. кафедрой, профессор, д.х.н.



/Ю.М.Серов/

Декан факультета физико-математических



/Л.Г.Воскресенский/

и естественных наук, профессор. д.х.н.