

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Полянской Валерии Владимировны** «**Органо-неорганические нанокompозиты на основе оксидов металлов и полиолефинов, деформированных по механизму крейзинга**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки и 02.00.01 – неорганическая химия, химические науки

Синтез и исследование свойств наноструктурированных материалов являются приоритетными направлениями современной науки в связи с их уникальными свойствами. В начале 80-х годов прошлого века исследователи обнаружили ряд аномальных свойств наночастиц полупроводников и металлов, т.е. объектов, состоящих из сотен и тысяч атомов вещества, таких например, как квантово-размерный эффект, каталитические свойства, аномалии нелинейно-оптических свойств и др. Данные работы определили перспективность их практического использования. Вскоре после принятия нанотехнологической программы в США (2000-е г), а также в других промышленно-развитых странах, ученые перешли от исследований наноматериалов к созданию различного рода устройств на их основе. По существу в настоящее время происходит переход от научных исследований к разработке нанотехнологий. Одной из главных причин, сдерживающих прогресс в данной области науки, является отсутствие простого и универсального метода получения наносистем. В настоящее время разработано большое количество методов получения нанокompозитов. Многие из этих методов весьма сложны и трудоемки, а следовательно, далеки от внедрения в повседневную практику. Все сказанное в полной мере относится и к методам получения нанокompозитов с полимерной матрицей. Полученные в последние годы нанокompозиты на полимерной основе являются весьма перспективными объектами для различных областей науки и техники, таких, например, как фотокатализ, оптоэлектроника и т.д. В этой связи весьма перспективными кажутся попытки использования фундаментальных свойств полимеров для создания на их основе наноструктурированных систем. Одним из таких свойств является крейзинг полимеров, сопровождающийся их самодиспергированием на мельчайшие агрегаты ориентированных макромолекул (фибриллы) разделенные микропустотами с размерами 1-100 нм. Простое растяжение полимерной пленки или волокна в адсорбционно-активной жидкости превращает твердый полимер в нанопористую структуру, последующее заполнение которой вторым компонентом органической или неорганической природы приводит к формированию наночастиц вводимого соединения.

Диссертационная работа Полянской В.В., которая посвящена созданию методом крейзинга и исследованию структурно-морфологических особенностей полимерных композитов, содержащих неорганический наполнитель является весьма актуальной.

В последнее время пристальное внимание привлекают к себе системы, содержащие нанофазу диоксида титана и оксида цинка. Практическое применение таких систем связано с фотофизическими свойствами. Использование полупроводникового компонента в наносостоянии имеет большое преимущество перед системами, работающими на основе соединений, частицы которых имеют размер, лежащий вне пределов нанодиапазона. Эффективная работа упомянутых систем на основе нанофазы неорганического компонента ( $\text{TiO}_2$ ) возможна лишь при условии его иммобилизации, т.е. в тех случаях, когда этот компонент адсорбирован на поверхности носителя.

Таким образом, настоящая работа **является актуальной**, поскольку связана с разработкой методов получения гибких пленочных пористых (открытопористых, в частности) полимерных композитов с иммобилизованной в объеме материала нанофазой титан- и цинксодержащих оксидных компонентов и представляет несомненный интерес в **практическом плане**.

Рецензируемая работа построена традиционно и состоит из введения, 7 основных глав, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 154 страницах, включая 60 рисунков и 8 таблиц. Список литературы состоит из 139 наименований.

Во введении автор дает обоснование актуальности проводимых исследований, четко формулирует поставленные цель и задачи.

Первая глава является литературным обзором, первая часть которого посвящена результатам исследований, связанных с получением полимерных композитов с диоксидом титана, а также рассмотрению основных аспектов развития пористости при деформировании кристаллических полиолефинов в ААС, современных представлений о механизме классического и делокализованного крейзинга полимеров в жидких средах. Последний раздел литературного обзора рассматривает возможные способы получения полимерных нанокомпозитов на основе полимеров, деформированных по механизму крейзинга. Данные, приведенные в литературном обзоре, используются для обоснованной интерпретации результатов, полученных в работе.

Вторая глава диссертации посвящена описанию объектов и методов исследований, используемых в работе. Объектами исследования явились промышленные полимерные пленки кристаллических полиолефинов - полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и изотактического полипропилена (ПП). Высокий экспериментальный уровень с использованием современных методов исследования (термогравиметрического и

весаго анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, световой (оптической) микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, ИК- и УФ-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота позволяет считать результаты, полученные диссертантом, и сделанные на их основании выводы достоверными.

Тематически обсуждение результатов диссертации состоит из пяти основных частей, представленных в логической последовательности – получении и структурно-морфологическом исследовании композитов с аморфным и кристаллическим диоксидом титана, полученных методом крейзинга, изучении структуры и свойств диоксида титана, полученного выжиганием полимерной матрицы из композита, влиянии диоксида титана на термостабильность полимерных матриц, исследовании структуры и свойств нанокompозитов с оксидом цинка.

Для получения полимерных нанокompозитов с нанопазой неорганического наполнителя (диоксида титана и оксида цинка) автором были предложены два метода – последовательных обработок и противоточной диффузии, при этом содержание неорганического наполнителя варьировали в широком интервале (от нескольких до десятков массовых процентов).

В главе 3 при исследовании особенностей формирования диоксида титана, синтезированного в пористой полимерной матрице, было показано, что состав аморфного диоксида титана в зависимости от степени завершенности процесса, может включать в себя продукты переменного состава. Полученные данные были сопоставлены с результатами исследования состава аморфного диоксида титана, полученного в свободном состоянии при аналогичных условиях синтеза. Результаты исследования показали, что степень превращения изопророксида в нанопорах крейзованного полимера меньше соответствующей величины в свободном состоянии.

Для ответа на вопрос о равномерности распределения неорганического наполнителя в композитах образцы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопии, оснащенной энергодисперсионным рентгеновским анализом. Полученные данные свидетельствуют о том, что морфология композитов определяется в первую очередь структурой полимерной матрицы, сформированной при деформировании по механизму классического или делокализованного крейзинга, а также природой полимерной матрицы и способом введения реагентов в полимер.

Несомненный интерес представляют исследования, связанные с изучением пористой структуры полученных полимерных композитов. Данные низкотемпературной адсорбции азота свидетельствуют о наличии открыто-пористой структуры в композитах с

диоксидом титана и позволяют сравнить их удельную поверхность, объем пор с соответствующими величинами для ненаполненных крейзованных матриц.

В связи с тем, что кристаллический диоксид титана (фаза анатаз) находит широкое применение в фотокатализе, автором была проведена кристаллизация аморфного диоксида титана внутри полимерной матрицы. Размер монокристаллических частиц диоксида титана составлял от 4,5 до 5 нм. При проведении сравнительного анализа структуры композитов с аморфным и кристаллическим диоксидом титана методом низкотемпературной сорбции азота было выявлено, что в результате кристаллизации диоксида титана в полимерной матрице наблюдается увеличение объема пор, доступных для азота.

В рецензируемой работе был получен мезопористый кристаллический диоксид титана с размером кристаллита порядка 10 нм и удельной поверхностью  $140 \text{ м}^2/\text{г}$  путем выжигания полимерной матрицы из композита. Оценка его фотокаталитической активности на примере реакции разложения красителя показала, что скорость разложения органического красителя сравнима с величиной скорости реакции на промышленном фотокатализаторе P25 фирмы Degussa. Таким образом, было показано, что пористую крейзованную матрицу можно использовать в качестве темплата при получении мезопористых материалов.

Автором было показано, что введение аморфного  $\text{TiO}_2$  увеличивает термостабильность полимерных матриц (ПЭВП и ОПП) в композитах -максимальное увеличение температуры начала разложения полимера ( $T_0$ ) составляет 30 и  $40^\circ\text{C}$  соответственно по сравнению с пористой полимерной матрицей.

Несомненным достоинством является то, что в ней впервые с использованием явления крейзинга получены нанокомпозиты с оксидом цинка на основе матрицы полиэтилена высокой плотности. Средний размер монокристаллических частиц оксид цинка составил от 7 до 35 нм. Показана возможность использования таких систем в качестве подложки для выращивания наностержней  $\text{ZnO}$ , морфология которых определяется структурой исходной подложки.

Однако, несмотря на положительное впечатление от работы хотелось высказать ряд критических замечаний.

1. В работе не оговорено, как условия термообработки нанокомпозита (температура, длительность отжига) влияют на фотокаталитические свойства получаемого мезопористого диоксида титана. Более того связи с упоминанием о возможном использовании нанокомпозиционных плёнок при создании солнечных ячеек и в качестве УФ фильтров, следует отметить следующее. К сожалению, в работе не

приведены электронные спектры поглощения синтезированных пленочных нанокомпозитов на основе диоксида титана. В то же время, при размере иммобилизованных частиц диоксида титана порядка 4-5 нм, полученных в работе, можно ожидать значительного коротковолнового сдвига края полосы поглощения диоксида титана, что неизбежно приведёт к дополнительному уменьшению доли солнечного света (3 %), поглощаемой диоксидом титана. Соответственно, эффективность использования синтезированных нанокомпозитов в подобных системах может оказаться недостаточной

2. Нет четкого обоснования причин формирования более мелких кристаллитов оксида цинка при синтезе в среде абсолютного спирта по сравнению с водными растворами. На мой взгляд, не выяснено какая часть аморфного диоксида титана кристаллизуется в полимерной матрице при термообработке композитов в воде при 100°C.

Должен отметить, что указанные замечания не являются принципиальными и носят характер пожеланий для будущей работы, они не ухудшают хорошее впечатление от выполненной работы.

В целом диссертационная работа Полянской Валерии Владимировны «Органо-неорганические нанокомпозиты на основе оксидов металлов и полиолефинов, деформированных по механизму крейзинга» представляет собой систематическое исследование и имеет ярко выраженный фундаментальный характер в области химии высокомолекулярных соединений и неорганической химии, а также направленную практическую значимость в плане разработки нового эффективного способа получения нанокомпозитов с неорганическим наполнителем. Результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ, и докладывались на Российских и Международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (Москва), Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (Москва), Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Москва), Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (Москва), на химическом и физическом факультетах МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научные результаты являются достоверными и новыми.

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 Полянской В.В. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для химии высокомолекулярных соединений и неорганической химии: разработаны научные основы получения новых видов полимерных нанокомпозитов, содержащих неорганический наполнитель, с помощью явления крейзинга.

Работа Полянской В.В. по своей актуальности, научной и практической значимости в полной мере удовлетворяет требованиям, предъявляемым диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки и 02.00.01 – неорганическая химия, химические науки, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Отзыв составил:

Официальный оппонент

Чвалун Сергей Николаевич

Начальник отдела нанобиоматериалов и структур

НИЦ «Курчатовский институт»,

доктор химических наук, профессор.

123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1


Тел.: (499) 196-95-39, Факс: (499) 196-78-96

E-mail: [s-chvalun@yandex.ru](mailto:s-chvalun@yandex.ru), [www.nrcki.ru](http://www.nrcki.ru), [nrcki@nrcki.ru](mailto:nrcki@nrcki.ru)

Подпись С.Н. Чвалуна заверяю

Первый заместитель директора

по научной работе НИЦ «Курчатовский институт»

 Чвалун С.Н.

 Нарайкин О.С.



