

ОТЗЫВ

официального оппонента диссертации Горбачева Александра Александровича на тему **«Фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхности полиолефинов и функциональные материалы на ее основе»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Горбачева А.А. выполнена в ГНУ «Институт физики НАН Беларуси» и Белорусском государственном университете и являлась частью плановых заданий лаборатории физики полимеров и центра «Нанопотоника» по ГПНИ «Электроника и фотоника» (2014-2015 гг.), ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (2016-2020 гг.) и проектов БРФФИ.

Тема диссертации соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2011-2015 гг. (пункт «Направленный синтез новых функциональных химических соединений и исследование зависимостей «структура–свойства», супрамолекулярные, гибридные и молекулярно-организованные вещества и материалы на их основе, процессы полимеризации, структура и физико-химические свойства синтетических и природных полимеров»), 2016–2020 гг (пункт «Электроника и фотоника») и 2021-2025 гг (пункт «Химические технологии и производства, нефтехимия; композиционные и многофункциональные материалы; наноматериалы и нанотехнологии, нанодиагностика»).

В диссертационной работе Горбачева А.А. представлен комплекс экспериментальных данных о закономерностях протекания процесса фотоиндуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты на поверхности полипропилена и полиэтилена, а также разработаны подходы к получению новых серебросодержащих функциональных материалов на основе поверхностно-привитой полиакриловой кислоты.

Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки:

В диссертационной работе Горбачева А.А. исследованы закономерности протекания процесса фотоиндуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты на поверхности полипропилена и полиэтилена и разработана методика получения образцов с регулируемой плотностью прививки, а также изучены особенности фотохимического восстановления катионов серебра в матрице привитой полиакриловой кислоты, что позволило создать новые функциональные материалы, потенциально пригодные для применения в качестве ГКР-активных подложек и сенсоров для детектирования ионов ртути в воде. Таким образом, содержание диссертации соответствует заявленной отрасли «химические науки» и паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, утвержденному приказом Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 8 января 2024 г. № 6.

Актуальность темы диссертации:

Актуальным направлением в материаловедении является разработка новых функциональных материалов с заданными свойствами. В частности, модификация поверхности полимерных материалов функциональными слоями (в том числе за счет прививочной полимеризации) позволяет изменять их поверхностные характеристики (гидрофильность/гидрофобность, шероховатость, проводимость и др.) без влияния на объемные свойства. Диссертационная работа Горбачева А.А. посвящена разработке подходов к модификации поверхности полимеров (на примере полипропилена и полиэтилена) функциональными слоями полиакриловой кислоты с использованием метода привитой полимеризации и изучен потенциал их применения для получения композиционных материалов, включающих нанокластеры или наночастицы серебра и

потенциально пригодных для использования в качестве сенсоров на ионы ртути и ГКР-активных субстратов. Учитывая вышеизложенное, тема диссертационной работы Горбачева Александра Александровича «Фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхности полиолефинов и функциональные материалы на ее основе» является актуальной.

Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на ее публичную защиту:

Основные результаты, представленные в диссертационной работе, и научные положения, выносимые на защиту, являются новыми или впервые полученными и способствуют углублению представлений о процессах, протекающих при УФ-индуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты, а также о закономерностях фотохимического восстановления серебра в тонком слое привитой полиакриловой кислоты.

В работе получены следующие новые научные результаты:

1) На основании комплекса данных ИК спектроскопии установлены различия в протекании прививочной полимеризации акриловой кислоты на поверхности полипропилена и полиэтилена и разработана методика получения модифицированных материалов (пленок, нетканых) с регулируемой плотностью прививки полиакриловой кислоты.

2) Разработана методика получения тонкопленочных композиционных материалов, представляющих собой флуоресцентные нанокластеры серебра, иммобилизованные в слое поверхностно-привитой полиакриловой кислоты, и установлено влияние условий синтеза на их оптические свойства.

3) Разработана методика фотохимического восстановления серебра в слое поверхностно-привитой полиакриловой кислоты, позволяющая получать содержащие наночастицы серебра композиционные покрытия с регулируемыми физико-химическими характеристиками.

4) Установлено, что величина сигнала гигантского комбинационного рассеивания (ГКР) при использовании в качестве ГКР-активных субстратов наночастиц серебра, иммобилизованных в слое поверхностно-привитой полиакриловой кислоты, зависит от толщины слоя и концентрации наночастиц серебра.

Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации:

Все экспериментальные результаты получены с использованием современных физико-химических и химических методов. Методы обработки первичных экспериментальных данных корректны, утверждения и выводы четко сформулированы, логически обоснованы и подтверждены результатами эксперимента (за исключением положения 4, выносимого на защиту), в связи с чем их обоснованность и достоверность не вызывает сомнений.

Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию:

Научная значимость представленной работы заключается в проведении комплексного исследования, направленного на установление закономерностей протекания УФ-индуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты на поверхности полиолефинов, изучение влияния условий реакции на физико-химические характеристики получаемых материалов и разработку подходов к иммобилизации флуоресцентных нанокластеров и плазмонных наночастиц серебра в слое поверхностно-привитой полиакриловой кислоты.

Практическую значимость имеют следующие результаты диссертационной работы:

- разработка ионообменного материала на основе полиакриловой кислоты, привитой к поверхности полипропилена, обладающего высокой емкостью по катионам цинка и перспективного для очистки воды от тяжелых металлов;
- создание ГКР-активных подложек на основе наночастиц серебра, иммобилизованных в слое поверхностно-привитой полиакриловой кислоты, позволяющих усиливать сигнал комбинационного рассеяния аналитов на три порядка;
- разработка сенсорного тонкопленочного композиционного материала, содержащего флуоресцентные нанокластеры серебра, селективное тушение флуоресценции которых наблюдается в присутствии солей ртути.

Практическая, экономическая и социальная значимость работы также подтверждена патентами Республики Беларусь (BY 21344) и Российской Федерации (RU 2558107 C1), в которых в качестве матрицы биоспецифического сорбента для удаления липопротеинов низкой плотности из плазмы крови использован нетканый материал из полипропилена с поверхностно-привитой полиакриловой кислотой.

Опубликованность результатов диссертации в научной печати:

Основные результаты диссертации опубликованы в печати и представлены 18 научными работами, в том числе 9 статьями в рецензируемых научных журналах (из них 6 научных статей в журналах, удовлетворяющих требованиям ВАК) и 9 статьями в сборниках трудов научных конференций.

Объем публикаций, соответствующих пункту 18 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь», составляет 2.2 авторских листа. Научные публикации автора достаточно полно отражают содержание диссертации. Материалы диссертационной работы апробированы на различных научных конференциях.

Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК:

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, списка использованных источников, собственных публикаций и приложения. Полный текст диссертации составляет 94 стр., библиографический список включает 137 наименований, список публикаций соискателя включает 18 работ.

Обзор литературы (15 страниц текста диссертации) дает полную информационную картину по теме диссертации и акцентирует внимание на существующих проблемах обсуждаемой темы.

Автореферат полностью отражает все основные результаты диссертационной работы. Диссертация оформлена в соответствии с правилами ВАК Республики Беларусь.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

Принципиальных замечаний, которые могли бы изменить или опровергнуть представленные соискателем научные результаты, научные положения и выводы, в диссертации не выявлено. Однако, имеется ряд уточняющих вопросов и замечаний, которые касаются обработки и интерпретации полученных результатов:

1. В работе отсутствует статистическая обработка экспериментальных данных, не указано число повторов проводимых экспериментов. На всех рисунках в тексте диссертационной работы также отсутствуют планки погрешностей измерений. При этом, анализируя приведенные в тексте данные, очевидно, что имеет место значительный разброс результатов измерений. Например, на рисунке 3.3 приводятся экспериментальные данные по исследованию влияния степени прививки кислоты на интенсивность флуоресценции (рис. 3.8) для следующих плотностей прививки: 0,056; 0,155; 0,253; 0,433 и 0,589. Далее по тексту указано, что для изучения стабильности

интенсивности флуоресценции нанокластеров серебра из них были выбраны образцы со степенью прививки 0,38 и 0,62. То есть, для эксперимента на стабильность были выбраны образцы с другими степенями прививки полиакриловой кислоты (если да, то чем обусловлен такой выбор) или степень прививки 0,589 и 0,62 – это два опыта для одних и тех же условий синтеза; аналогично для величин 0,433 и 0,38. Из каких соображений округление значения одного и того же параметра по тексту диссертации проводится до разного знака?

2. При описании рисунка 2.15 обсуждается снижение сорбционной емкости ионита в COOH форме по катионам цинка в зависимости от плотности прививки и делается вывод, что емкость достигает максимального значения при плотности прививки 0,74 и далее снижается. Однако, чтобы сделать такой вывод по приведенным данным, необходимо провести статистическую обработку результатов и доказать, что эти данные статистически различимы. С учетом приведенного на рисунке 2.15 графика высока вероятность, что эти различия могут входить в погрешность измерений.

3. В представленном тексте диссертационной работы отсутствуют экспериментальные данные, подтверждающие положение 4, выносимое на защиту. Так, положение гласит: «Способ получения пленочных нанокомпозитов на основе флуоресцентных нанокластеров серебра, иммобилизованных в поверхностно-привитой полиакриловой кислоте, результаты исследования их оптических свойств в зависимости от условий синтеза и *экспериментальные данные, показывающие их высокую селективную чувствительность к ионам ртути в воде с концентрационным пределом детектирования менее $1,0 \times 10^{-8}$ моль/л*». В разделе 3.3 (с. 58-61) приведены результаты тушения флуоресценции нанокластеров серебра в присутствии ионов Hg^{2+} в концентрации $1,0 \times 10^{-5}$ и $1,0 \times 10^{-7}$ моль/л, которое составляет 41 и 29 % от исходного сигнала, соответственно. На основании этих данных сделано предположение (с. 58), что при снижении концентрации ртути еще на два порядка (до $1,0 \times 10^{-9}$ моль/л) падение интенсивности составит по крайней мере 10%, что позволит детектировать катионы ртути в растворе с концентрацией $1,0 \times 10^{-8}$ моль/л. Однако, на основании полученных и приведенных экспериментальных данных сделать вывод о нижнем пределе детектирования ртути $1,0 \times 10^{-8}$ моль/л невозможно. Для того, чтобы сделать такой вывод, нужно провести серию экспериментов по зависимости процента тушения флуоресценции нанокластеров серебра от концентрации ртути в растворе (в диапазоне от $1,0 \times 10^{-5}$ до $1,0 \times 10^{-9}$ моль/л, как минимум 3 параллельных опыта на каждую точку), построить калибровочный график и только в случае линейной зависимости концентрации ртути в растворе от процента тушения флуоресценции (с высоким коэффициентом корреляции) можно будет определить нижний предел ее детектирования.

4. В тексте диссертации делается акцент на различии в толщинах слоев акриловой кислоты, используемых для прививки (7-10 и 50 мкм). Однако, в экспериментальной части диссертационной работы не указано, каким методом оценивалась эта толщина.

5. Каким образом определялся индукционный период реакции? На с. 37-38 указано, что период индукции составляет 30 и 120 с при облучении пленок излучением с мощностью 5 и 10 мВт/см², соответственно. Если использовать классический графический метод определения периода индукции по приведенному графику 2.8, то она составляет около 50 и 200 с, соответственно. Аналогично по результатам, приведенным на рисунке 2.11 и описанным на с. 41.

6. Для кривых 5 и 6 на рисунке 2.7 следовало бы дать изображение в увеличенном масштабе, так как по приведенным данным невозможно оценить время, при котором зависимость запределивается.

7. Так как в первое положение, выносимое на защиту, выносятся результаты исследования кинетики фотоиндуцированной прививочной полимеризации, то было бы целесообразно при анализе этих результатов рассчитать кинетические константы, энергию активации. Отсутствуют также данные об энергии водородных связей, на

основании которых можно было делать выводы о силе взаимодействий.

8. В работе проведен сравнительный анализ влияния катионов ртути и ряда тяжелых металлов на тушение флуоресценции пленок полипропилена с привитой полиакриловой кислотой и нанокластерами серебра. Почему в опытах по тушению флуоресценции ионами ртути использовали композиционные пленки, в которых степень прививки полиакриловой кислоты составляла 0,81, а при изучении влияния катионов других тяжелых металлов (кадмия, хрома, никеля) на тушение флуоресценции степень прививки составляла 0,75 (раздел 3.1).

9. Согласно приведенному на рисунке 3.3 спектру возбуждения флуоресценции нанокластеров серебра максимумы находятся при 315 и 495 нм. Почему в дальнейших экспериментах флуоресценцию нанокластеров серебра возбуждали при 485 нм, а не 495 нм (с. 52-54)?

10. При описании спектров флуоресценции нанокластеров серебра и появления второй полосы в виде плеча было бы целесообразно провести деконволюцию (разделение спектров на индивидуальные пики); спектры поглощения пленок с нанокластерами серебра при изучении влияния разных условий на них (рис. 3.5 и 3.7) также логично было бы представлять в одинаковом диапазоне длин волн, так как коротковолновая область, анализируемая на рис. 3.7, отсутствует на рис. 3.5.

11. Каким образом при используемом подходе к определению толщины слоя привитой полиакриловой кислоты учитывается конформация цепей и возможно различная степень их полимеризации на разных участках образца; доступность красителя для связывания с карбоксильными группами привитой кислоты; сколько параллельных образцов использовалось в эксперименте для расчетов, какой разброс между параллельными образцами (с. 62-66).

12. Целесообразно было бы провести анализ данных, представленных на рисунке 4.12, и выдвинуть предположение, почему происходит падение ГКР-активности разработанных подложек при их хранении.

13. В главах 3 и 4 при получении композиционных материалов на основе привитой полиакриловой кислоты и нанокластеров или наночастиц серебра целесообразно было бы визуализировать морфологию поверхности получаемых материалов и оценить размер наночастиц и однородность их распределения по поверхности с использованием атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии или высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии.

14. В тексте имеются опечатки и неточности: ошибки в пунктуации и грамматике (с. 16, 23, 25, 48, 50, 54, 70, 73); неудачные выражения («развитые и развивающиеся применения полимеров» (с. 20), «комплексация» (с. 23), «ламповая прививка» (с. 28), и др.); не совсем понятно, используемый в работе нитрат хрома (III) является безводным (тогда нужно использовать русский термин, а не англицизм) или девятиводным (тогда он называется нонагидрат, с. 49).

Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует:

Диссертационная работа Горбачева Александра Александровича на тему «Фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхности полиолефинов и функциональные материалы на ее основе» по выбору направления исследований, актуальности решаемых проблем, научной новизне и практической значимости результатов соответствует требованиям п.п. 19, 20 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь», является законченным трудом и подтверждает научную квалификацию автора (Указ Президента Республики Беларусь от 17.11.2004 № 560 в редакции Указа Президента Республики Беларусь от 02.06.2022 № 190).

На основании проведенного анализа материала диссертации, автореферата и публикаций соискателя считаю возможным присуждение Горбачеву Александру Александровичу ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 «высокомолекулярные соединения» за новые научно-обоснованные результаты, перечисленные в пункте «Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на ее публичную защиту» настоящего отзыва, научная и практическая значимость которых охарактеризована в пункте «Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию» настоящего отзыва.

Я, Куликовская Виктория Игоревна, выражаю согласие на обработку персональных данных, включение их в аттестационное дело соискателя, размещение отзыва на сайте.

Официальный оппонент:

Заместитель директора по научной и инновационной работе,
И.о. заведующего лабораторией микро- и наноструктурированных систем
Института химии новых материалов НАН Беларуси,
кандидат химических наук, доцент

В.И. Куликовская

19.03.2024

Подпись Куликовской В. И. удостоверено.

Ведущий специалист
по кадрам

