

УТВЕРЖДАЮ

Директор Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»,
академик НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор



 А.И.Кулак

_____ марта 2024 г.

ОТЗЫВ

оппонирующей организации на диссертационную работу
Горбачева Александра Александровича
«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

Экспертом по кандидатской диссертации на основании приказа директора ИОНХ НАН Беларуси от 01.03.2024 г. №5 назначен кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИОНХ НАН Беларуси Чередниченко Денис Викторович.

Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки

Диссертационная работа Горбачева А.А. посвящена разработке новых функциональных материалов на основе полиолефинов, модифицированных поверхностно-привитой полиакриловой кислотой и установлению закономерностей процесса фотоиндуцированной прививочной полимеризации. Объектами исследования являлись поверхностно-привитая полиакриловая кислота, пленки полиэтилена, полипропилена и микроволоконный нетканый материал из полипропилена, пленочные материалы на основе модифицированной полиакриловой кислоты. Предмет исследования – фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты, модификация пленок полиэтилена и полипропилена, получение пленочных полимерных композитов с иммобилизованными наночастицами серебра в поверхностно-привитой полимер.

Содержание описанных в диссертации результатов исследований соответствует пунктам 2, 3 и 4 раздела области исследований паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, отрасли «химические науки»: п. 2 – механизмы и условия протекания реакций

полимеризации, поликонденсации, полимер-аналогичных превращений, образования сшитых полимеров; п. 3 – разработка новых и усовершенствование действующих методов синтеза полимеров и композитов на их основе; п. 4 – химическая, физическая и структурная модификация полимеров. Создание функционализированных полимеров и материалов на их основе.

На основании анализа содержания диссертационной работы, автореферата, опубликованных результатов, направлений научных тематик и программ, в рамках которых соискателем выполнялись научные исследования, можно сделать заключение о том, что диссертационная работа Горбачева А.А. соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, отрасли «химические науки» и требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Научный вклад соискателя в решение научной задачи с оценкой его значимости

Научный вклад соискателя в решение научной задачи состоит в установлении закономерностей процесса фотоиндуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты на поверхности пленок полиэтилена и полипропилена и микроволокон нетканого материала из полипропилена. Установленные закономерности состоят в обнаружении различия УФ-индуцированной прививочной полимеризации акрилового мономера на поверхности полиэтилена и полипропилена и влияния плотности прививки полимера (полиакриловой кислоты в кислой и солевой формах) на ионообменные свойства сорбента. Прививочная фотополимеризация акриловой кислоты из тонкого слоя раствора мономера с преадсорбированным фотоинициатором на пленках полиэтилена и полипропилена в первом случае распространяется в приповерхностную область, во втором – протекает преимущественно на поверхности. Увеличение плотности прививки полиакриловой кислоты приводит к повышению сорбционной емкости функционального материала (катионного сорбента), полученного прививочной фотополимеризацией мономера на нетканом материале из полипропилена, причем, в солевой форме сорбента рост его сорбционной емкости по ионам Zn^{2+} существенно выше, чем в кислой форме.

Разработан способ получения нанокомпозитов на основе флуоресцентных нанокластеров и плазмонных наночастиц серебра, иммобилизованных в поверхностно-привитой полиакриловой кислоте на пленках полипропилена. Установлена зависимость флуоресценции новых материалов от плотности прививки, времени синтеза и концентрации ионов серебра в растворе для синтеза. Экспериментально показана яркая флуоресценция нанокластеров в области 600–900 нм в широком диапазоне длин волн возбуждения (300–600 нм). Обнаружено тушение флуоресценции нанокластеров ионами ртути и отсутствие тушения

ионами других тяжелых металлов. Оценочная минимальная концентрация ртути, дающая измеримое снижение флуоресценции, составила около 10^{-9} моль/л. Полученные наноконпозиты в качестве подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния показали усиление сигнала комбинационного рассеяния в 1300 раз, равномерную по поверхности активность, сохранение уровня сигнала при длительном хранении.

Результаты диссертационной работы вносят научный вклад в развитие химии высокомолекулярных соединений в области фотоиндуцированной прививочной полимеризации на поверхности полиолефинов с целью получения важных для практического использования новых функциональных полимерных материалов и композитов, в том числе, с неорганическими наночастицами в матрице поверхностно-привитого полимера.

Конкретные научные результаты (с указанием их новизны и практической значимости), за которые соискателю может быть присуждена искомая учёная степень

Соискателю Горбачеву А.А. может быть присуждена ученая степень кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения за новые научно обоснованные экспериментальные и теоретические результаты, включающие:

- метод фотоиндуцированной прививочной полимеризации для получения новых функциональных полимерных материалов, основанный на химической модификации пленок полиэтилена и полипропилена привитой полиакриловой кислотой, преимуществом которого является значительное сокращение длительности (с ~10 мин до ~10 с), что открывает возможности для проведения синтеза в непрерывном режиме;

- закономерности получения катионообменного сорбента фотоиндуцированной прививочной полимеризацией на нетканом материале из полипропилена акриловой кислоты, предпочтительно, в солевой форме, характеризующегося высокой сорбционной емкостью по ионам Zn^{2+} , перспективного для очистки воды от тяжелых металлов;

- способ получения пленочных материалов на основе флуоресцентных нанокластеров серебра, иммобилизованных в поверхностно-привитой полиакриловой кислоте, стабилизирующей нанокластеры, с высокой селективной чувствительностью к ионам ртути в воде с концентрационным пределом детектирования менее 10^{-8} моль/л, что потенциально позволит использовать разработанные пленочные материалы для определения содержания ртути в водных средах;

- синтез полимерных наноконпозитов с заданной структурой из нанокластеров серебра в поверхностно-привитом полимерном слое, используемых в качестве подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния,

демонстрирующих усиление сигнала комбинационного рассеяния в 1300 раз и равномерную активность, сохраняющуюся при длительном хранении.

Полученные результаты обладают научной ценностью и новизной как в плане разработки оригинальных методов фотоиндуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты на поверхности полиолефинов и синтезе новых пленочных полимерных материалов, так и в исследовании их сорбционных, флуоресцентных и плазмонных свойств в зависимости от условий синтеза и плотности прививки полимеров.

Практическая значимость научных результатов состоит в разработке оригинального метода фотоиндуцированной прививочной полимеризации на поверхности полиолефинов для получения новых функциональных полимерных материалов, который обеспечивает сокращение длительности процесса прививочной полимеризации с ~10 мин до ~10 с и непрерывный режим полимеризации, что позволяет рекомендовать разработанный метод для реализации в промышленных масштабах.

Сорбент, полученный фотопрививкой полиакриловой кислоты на микроволокнах полипропилена, перспективен для очистки воды от тяжелых металлов. Высокая селективная чувствительность к ртути пленочных носителей флуоресцентных нанокластеров серебра позволяет рекомендовать их для определения ртути в питьевой воде. Использование пленочных носителей плазмонных наночастиц серебра расширяет аналитический потенциал метода спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.

Практическая значимость работы подтверждена использованием результатов исследования при разработке и создании биоспецифического сорбента для удаления липопротеинов низкой плотности из плазмы крови, запатентованного в РБ и РФ (акт о внедрении №101-01-17/1357 от 08.09.2023).

Замечания и вопросы по диссертационной работе

При общей положительной оценке диссертационной работы по ней имеются следующие замечания и вопросы:

1. Почему плотность прививки на пленках определялись из соотношения пиковых интенсивностей полос полипропилена и полиакриловой кислоты в ИК спектрах НПВО, а для нетканного микроволоконного материала из полипропилена использовались интегральные интенсивности этих полос?
2. Каковы размеры получаемых нанокластеров и наночастиц, можно ли их оценить без данных электронной микроскопии?
3. Чем обусловлено появление плеча в области 930 нм в спектрах флуоресценции нанокластеров после воздействия на них ионов ртути (рисунок 3.10)?

4. Проверялась ли стабильность нанокластеров при хранении на свету и при повышенной температуре?
5. Есть ли возможность многоразового использования разработанных ГКР подложек?

Соответствие научной квалификации соискателя учёной степени, на которую он претендует

Диссертационная работа Горбачева А.А. «Фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхности полиолефинов и функциональные материалы на ее основе» является завершённым самостоятельным квалификационным исследованием, соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Достоверность представленных в диссертации результатов и обоснованность сформулированных выводов и рекомендаций не вызывают сомнений и подтверждаются использованными в работе современными методами получения и исследования полимеров. Анализ диссертации, совокупность научных и практических результатов работы подтверждают высокую научную квалификацию автора. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертационной работы. Уровень научной подготовки Горбачева А.А. соответствует квалификации кандидата химических наук и заявленной специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, списка использованных источников и приложения (акт о внедрении результатов исследовательской работы). Диссертация изложена на 94 страницах и содержит 41 рисунок и 2 таблицы. Библиографический список включает 137 наименований цитируемой литературы, а также список публикаций автора, состоящий из 18 работ. Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с правилами ВАК.

По материалам диссертации опубликовано 18 научных работ: 9 статей в рецензируемых научных журналах (в том числе, 6 удовлетворяющих требованиям ВАК общим объемом 2,2 авторских листа); 9 статей в сборниках материалов научных конференций. Публикации в полной мере отражают содержание диссертационной работы, положения, выносимые на защиту и сделанные выводы.

Заключение

Диссертационная работа Горбачева А.А. «Фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхности полиолефинов и функциональные материалы на ее основе» по актуальности решаемых проблем, научной новизне и практической значимости результатов соответствует

требованиям пп. 19–26 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий» (согласно Указу Президента РБ от 17.11.2004 г. № 560 в редакции Указа Президента РБ от 02.06.2022 № 190), является завершённой квалификационной работой и подтверждает высокую научную квалификацию автора.

Диссертация содержит новые научные теоретические и экспериментальные результаты по актуальному направлению научных исследований в области разработки методов фотоиндуцированной прививочной полимеризации на поверхности полиолефинов и синтеза новых функциональных полимерных материалов и композитов, важных для практического использования.

Соискатель Горбачев А.А. выступил с докладом по диссертационной работе «Фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхности полиолефинов и функциональные материалы на ее основе». Материалы диссертации и отзыв оппонировавшей организации – Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» рассмотрены и обсуждены на заседании объединённого научного семинара лабораторий полимерсодержащих дисперсных систем, отраслевой лаборатории водно-химических процессов и реагентных режимов в промышленных энергетических системах водоснабжения, лаборатории фотохимии и электрохимии (протокол № 3 от 14.03.2024 г.) в присутствии сотрудников института.

Присутствовало 11 человек, в том числе, д.х.н. – 2 (академик Крутько Н.П., Воробьёва Е.В., к.х.н. – 5 (Чередниченко Д.В., Воробьёв П.Д., Крутько В.К., Мусская О.Н., Глазов И.Е.), к.т.н. Лаевская Е.В.

В голосовании приняли участие 8 человек, имеющих ученую степень.

Результаты голосования:

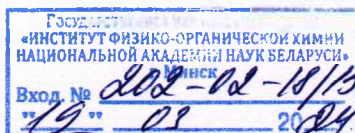
«ЗА» – 8, «ПРОТИВ» – нет, «ВОЗДЕРЖАЛИСЬ» – нет.

Эксперт по диссертации, подготовивший проект отзыва:
ведущий научный сотрудник ИОНХ НАН Беларуси,
кандидат химических наук

Д.В.Чередниченко

Председатель заседания, к.т.н.
Секретарь семинара, к.х.н.

Е. В. Лаевская
П.Д. Воробьёв



А.А. Горбачев