

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию Тегниной Ольги Яковлевны на тему «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.**

Модификация поверхности полуфабрикатов или готовых изделий является одним из наиболее широко используемых в промышленности и технике приемов, придания готовым изделиям тех необходимых свойств, которые не удалось заложить в них в процессе их изготовления. Наиболее известным примером подобного рода модификаций является придание поверхностям гидрофобных, антикоррозионных или огнестойких свойств. Как правило, модификация проводится путем обработки поверхности соответствующими химическими реагентами, обеспечивающими создание прочного покрытия. Естественно, что покрытие должно быть настолько плотным, чтобы исключить проникновение агрессивных компонентов внешней среды сквозь покрытие. Однако создание высокоплотных защитных покрытий на таких объектах как архитектурные строения, транспортные средства и т.д. нетривиальная задача, требующая широких и интенсивных исследований. Моделирование процессов создания специальных покрытий, на примере, в том числе, высоко лиофобных слоев фторуглеводородов, является необходимой составной частью этой работы и актуальность представленных в диссертации исследований не вызывает сомнения.

**Научная новизна** проведенного исследования заключается в разработке методов создания на поверхности пористых кремнеземов лиофобных покрытий, за счет модификации их поверхности фторсодержащими силанами, и изучение физико-химических характеристик полученных покрытий целым рядом современных физико-химических методов.

**Практическая значимость** работы состоит в том, что автором показана возможность регулирования лиофобных свойств модифицированных поверхностей путем использования модификаторов различной природы. Изменяя лиофобные свойства поверхности, можно менять ее адсорбционный потенциал и ее гидрофобность и, в зависимости от поставленных задач, создавать поверхности с заданными селективностью и полярностью.

Работа представлена в традиционном формате, содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, выводы и приложение; изложена на 170 страницах, содержит 77 таблиц и 89 рисунков. Библиография содержит 309 наименований фундаментальных и периодических публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Обзор литературы, предшествующий изложению фактического материала, описывает получение кремнеземных материалов и особенности их структуры, с акцентированием внимания на мезопористых мезофазных материалах. Отдельный раздел обзора посвящен химическому модифицированию поверхности кремнеземов и методам исследования результатов модифицирования. Из описанных методов исследования поверхности модифицированных кремнеземов, таких как сорбционные или спектроскопические методы, автор особенно подробно описывает измерение краевого угла смачивания и его использование для оценки лиофобных свойств поверхностей. Заключительный раздел обзора посвящен материалам с супергидрофобными и суперлиофобными свойствами, вызывающими в последние годы повышенный интерес исследователей, благодаря целому ряду уникальных свойств, интересных как с практической, так и с теоретической точек зрения. В целом, обзор написан грамотно и хорошим языком и дает всю необходимую информацию для понимания целей представленного исследования и оценки полученных результатов.

Представленная Тегиной О.Я. работа отличается значительным объемом экспериментальных исследований, которые были выполнены на трех типах мезопористых кремнеземов: силохроме С-120, мезопористом мезофазном кремнеземе SBA-15 и силикагеле SG. Поверхность кремнеземов модифицировалась обработкой фторалкил моно- или трихлорсиланами, в результате чего были получены 12 образцов модифицированных материалов. Для большинства полученных образцов было проведено исследование структуры и сорбционных свойств с помощью статических сорбционных методов, газовой хроматографии и ИК-спектроскопии. Детальное описание использованных физико-химических методов не оставляет сомнения в том, что автор лично принимал участие во всех исследованиях и хорошо разбирается в излагаемом материале. Достоверность результатов также не вызывает сомнений, поскольку для характеристики модифицированных кремнеземов автором использованы современные физико-химические методы. Все измерения физико-

химических параметров сорбции выполнены на высоком экспериментальном уровне, а интерпретация ИК-спектров проведена грамотно и обосновано.

Обсуждение полученных результатов автор представляет в форме трех разделов, посвященных исследованию поверхности кремнеземов, модифицированных, соответственно, моно- и трифункциональными фторсиланами, а в заключительном разделе автор рассматривает влияние структуры поверхности на ее смачиваемость.

В первом разделе автор подробно описывает сорбционные свойства модифицированных широкопористых кремнеземов по отношению к таким сорбатам как азот (низкотемпературная сорбция), гексан, бензол и вода. Автором измерены как изотермы сорбции указанных соединений, так и получены данные по энергетике этого взаимодействия. Полученные результаты позволили автору сделать вывод о том, что высокая плотность прививки углеводородных цепей обеспечивает создание наиболее низкоэнергетической и неполярной поверхности. Этот результат достаточно тривиален, но использование фторалкилсиланов позволяет автору наблюдать и другой эффект: даже при низкой степени прививки, фторалканы создают эффективные водоотталкивающие покрытия. Модификация монофункциональными фторсиланами мезопористых мезофазных кремнеземов подтвердило сделанные выводы. Как и в случае широкопористых кремнеземов, даже при низкой плотности прививки фторсиланов на поверхность мезопористых кремнеземов резко снижается адсорбция воды и она сопоставима с адсорбцией воды на широкопористых кремнеземах с плотнейшим слоем гексадецильных групп. В то же время, как установлено автором, модификация мезопористых кремнеземов фторалкилсиланами, в отличие от других кремнеземов, сохраняет достаточно высокой их сорбционную активность по отношению к другим сорбатам, что делает их перспективными материалами для применения в адсорбции и катализе.

Второй раздел «Обсуждения результатов» посвящен изучению свойств кремнеземов, модифицированных трифункциональными фторсиланами. Такая модификация, по данным автора, приводит к образованию на поверхности кремнеземов новых сорбционных центров, более активных, чем остаточные гидроксильные группы. Этот же эффект наблюдался как на силикагелях, так и на силохромах. В то же время, автор отмечает, что, несмотря на различие в функциональности, строении и плотности прививки трифункциональных силанов, адсорбционные свойства модифицированных образцов с плотным слоем привитого

модификатора по отношению ко многим сорбатам аналогичны свойствам кремнезёмов, модифицированных монофункциональными силанами с низкой плотностью прививки. Отсюда автор делает вывод о том, что для создания гидрофобных поверхностей лучше использовать монофункциональные силаны, а для создания олеофобных поверхностей лучше использовать разветвленный трифункциональный модификатор. В заключительной части второго раздела этой главы автор приводит результаты модификации кремнезёмов октилсаланом (моно- и трифункциональным). Свойства полученных поверхностей были сопоставлены со свойствами аналогичных поверхностей, но модифицированных фторалкилсиланами. Из этого сравнения автор делает вывод о том, что модификация кремнезёмов трифункциональными фторалкилсиланами приводит к образованию дополнительных сорбционных центров, которые отсутствовали у исходных кремнезёмов. Автор полагает, что природа этих новых центров связана, в частности, с появлением полярного фрагмента  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$  на поверхности кремнезёма.

Заключительный раздел «Обсуждения результатов» посвящен рассмотрению влиянию текстуры поверхности на ее гидрофобные и лиофобные свойства и методам, позволяющим оценить текстурную неоднородность. Для этого были измерены полные изотермы адсорбции трех сорбатов (азот, бензол и гексан) на исходных и модифицированных кремнезёмах. При сопоставлении данных полученных для кремнезёмов, модифицированных моно- и трифункциональными силанами, было отмечено, что у последних заполнение объема пор бензолом и гексаном снижается. Этот эффект был отнесен на счет меньшей плотности прививки модификатора при модификации монофункциональными силанами и появление дополнительных сорбционных центров при модификации трифункциональными силанами. Для оценки гидро- и лиофобности модифицированных поверхностей было предложено также использовать краевой угол смачивания, который по предложенной автором методике можно находить из изотерм адсорбции. Полученные результаты позволили провести полуколичественную интерпретацию особенностей капиллярных явлений в лиофобных порах.

В целом автором представлена большая, интересная и практически важная работа, получен ряд интересных результатов и решены важные практические и теоретические задачи. В то же время, работа Тегиной О. Я., как и любое большое

исследование, содержит некоторые неточности и спорные утверждения, из которых можно отметить следующие:

- Обзор литературы содержит ряд необоснованных утверждений как, например, «большинство выпускаемых в настоящее время алкильных сорбентов для хроматографии готовится на кремнеземах со средним радиусом пор 4-6 нм» (стр. 18), тогда как минимальный размер пор современных силикагельных сорбентов, как минимум вдвое больше; или «Оксиды металлов такие как  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  широко используются в хроматографии» (стр. 24) тогда как оксиды, кроме  $SiO_2$ , используются лишь эпизодически.

- Несмотря на обилие таблиц и содержащейся в них цифровой информации, в них отсутствует указание на погрешность приводимых величин. Исключение представляют только таблица III.1.1 и две таблицы (П.III.1.6 и П.III.1.7) в дополнительных материалах.

- Утверждение, что мезопористый кремнезем SBA обладает свойствами молекулярных сит и сохраняет их после модификации, требует дополнительного разъяснения, поскольку размер пор у этого материала значительно больше, чем у молекулярных сит.

- Автор никак не комментирует то обстоятельство, что внутренняя поверхность полученных им мезопористых кремнезёмов SBA I и SBA II отличается более, чем в 2 раза, хотя объем пор у них одинаковый, а диаметр пор отличается незначительно (8 и 7 нм соответственно). Равным образом при модификации SBA II происходит двукратное уменьшение внутренней поверхности, тогда как у SBA I снижение составляет только 25%. Какие структурные различия обуславливают столь резкую разницу в свойствах?

- На стр. 72 в качестве предельной плотности прививки монофункциональных силанов приводится величина 2.4 групп/нм<sup>2</sup>, тогда как для полученного автором материалов ASG-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> дается величина 3 группы/нм<sup>2</sup> (см. табл. IV.1.1). Как удалось достичь столь высокой плотности покрытия?

- Отнесение новых сорбционных центров, обнаруженных автором при модификации кремнезёмов фторалкилсиланами, к фрагменту - CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>- привитого модификатора, не согласуется с утверждением (стр. 118), что после дезактивации поверхности триметилхлорсиланом ее свойства приближаются к свойствам алкилкремнезёмов с плотнейшим монослойным покрытием. Более вероятно, что этими

центрами являются силанольные группы, находящиеся в близи фторалкильных групп, обладающих отрицательным индукционным эффектом и повышающих кислотность силанолов.

Однако сделанные замечания не подвергают сомнению основные выводы диссертационной работы Тегиной О. Я. «Влияние строения привитого слоя и структурных параметров носителей на адсорбционные свойства полифторалкилкремнезёмов», которая представляет собой большое по объёму и законченное по форме научное исследование, содержащее целый ряд интересных и практически важных результатов. Результаты работы Тегиной О. Я. рекомендуются для использования в профильных организациях и научно-исследовательских центрах Академии наук и отраслевых ведомств.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в научных журналах из перечня, рекомендованного ВАК. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. По актуальности поставленной задачи, новизне и практической значимости результатов диссертационная работа Тегиной О. Я. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункт 9-14), а её автор, Тегина Ольга Яковлевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Курганов Александр Александрович  
Доктор химических наук, старший научный сотрудник  
Федеральное Государственное бюджетное  
учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
Российской академии наук  
Заведующий лабораторией хроматографии  
119991 Москва, Ленинский проспект, дом 29  
(495) 995-42-91,

\_\_\_\_\_ гу



... заверяю.

С РАН, к.х.н.

Калашникова И.С.