

УТВЕРЖДАЮ

Директор

Института элементоорганических  
соединений им. А.Н.Несмеянова РАН

\_\_\_\_\_ академик А.М. Музафаров

\_\_\_\_\_ 2015

## ОТЗЫВ

ведущей организации

о научно-практической ценности диссертационной работы

**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

Разработка новых материалов на полимерной основе и новых способов модификации уже хорошо известных традиционных полимеров, несомненно, является очень важной проблемой как в прикладном, так и в научном аспекте. Особый интерес представляют композиционные системы, в которых модифицирующая добавка, в частности наполнитель, находится в полимерной матрице в виде дисперсной нанofазы, обладающей в силу своих размеров рядом специфических физических и физико-химических свойств. Однако в создании полимерных нанокompозитов существует одна общая проблема, которая связана с совместимостью компонентов. При низком уровне стабилизации дисперсной фазы и плохой совместимости компонентов чаще всего формируются композиты с крупными частицами модифицирующего агента, неравномерно распределенными в объеме полимерной матрицы. Очевидно, что свойства таких материалов не будут отвечать предъявляемым к ним требованиям, в частности высокой прозрачностью или хорошими механическими характеристиками. Один из способов решения данной проблемы состоит во введении различных стабилизирующих и модифицирующих добавок в процессе синтеза полимерных композитов. Оригинальность подхода, предложенного автором

рецензируемой работы, состоит в использовании полимерных матриц с нанопористой структурой. Идеология этого подхода заключается в том, что проведение *in situ* реакций в нанопористой структуре полимерных матриц с участием неорганических соединений должно автоматически приводить к возникновению нанокомпозитов. В качестве метода, приводящего к формированию нанопористой структуры в полимерных материалах различного типа, предложено использовать явление крейзинга, а в качестве наполнителей пористых полимерных матриц - нанокристаллические диоксид титана и оксид цинка, которые находят широкое применение в фотокатализе. Реализация указанного подхода, чему посвящена настоящая диссертационная работа, является **актуальной задачей**, поскольку направлена на разработку нового перспективного метода получения нанокомпозитов композитов на основе полимерных матриц и на изучение их структуры.

Диссертационная работа Полянской Валерии Владимировны состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы из 139 наименований. Диссертация изложена на 154 страницах, включая 60 рисунков и 8 таблиц.

Во **введении** автор дает обоснование актуальности проводимых исследований, формулирует их цель и основные задачи.

**Первая** глава представляет собой обзор литературы, в которой диссертант обобщает результаты исследований, связанных с получением полимерных композитов с диоксидом титана. Особое внимание в этой главе уделяется анализу данных по получению, структуре и свойствам полимерных нанокомпозитов на основе крейзованных полимерных матриц. Критический анализ литературных данных позволил диссертанту четко обосновать стратегию постановки собственных экспериментальных исследований.

**Вторая** глава соответствует экспериментальной части, в которой описаны объекты исследования. Достоверность полученных результатов предопределяется высоким экспериментальным уровнем работы-использованием современных приборов и физико-химических методов анализа, среди которых – термогравиметрический и весовой анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгенофазовый анализ, просвечивающая, сканирующая электронная микроскопия, световая (оптическая) микроскопия, ИК- и УФ-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота.

Обсуждение результатов диссертации состоит из **пяти частей**, где представлены основные результаты исследований и проведен их анализ.

Автором были получены (с использованием классического и делокализованного крейзинга полимерных материалов) пленочные полимерные композитов с аморфным диоксидом титана в широком диапазоне составов. В основе метода – проведение реакции гидролитического разложения и конденсации прекурсора – тетраизопропоксида титана в нанопорах крейзованных полимерных матриц. Для формирования композитов были предложены метод последовательных обработок пористой полимерной матрицы растворами реагентов-прекурсоров и метод противоточной диффузии. Было показано, что содержание диоксида титана в композитах можно регулировать в широких пределах – от нескольких до десятков массовых процентов – в зависимости от метода получения (последовательных обработок и противоточной диффузии), пористости полимерной матрицы, формируемой при крейзинге полимера в адсорбционно-активной жидкой среде (ААС), концентрации прекурсора в составе ААС. Максимальное содержание диоксида титана в полимерных композитах составило 65 мас. %.

Автором методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с рентгеновским микроанализом была изучена равномерность распределения диоксида титана в объеме композитов. Было показано, что морфология композитов в первую очередь определяется механизмом крейзинга (классический или делокализированный), а также природой полимерной матрицы (ОПП, ПЭВП), а также способом введения реагентов в полимер (метод последовательных обработок или противоточной диффузии).

Представляет интерес раздел диссертации, связанный с изучением особенностей формирования  $TiO_2$ , синтезированного *in situ* и сопоставлении с составом  $TiO_2$ , полученного в свободном состоянии при аналогичных условиях синтеза. Автором было показано, что состав аморфного диоксида титана в зависимости от степени завершенности процесса, может включать в себя продукты переменного состава. Как показали результаты исследований, степень превращения тетраизопропоксида титана в результате реакции гидролитической конденсации в объеме полимерной матрицы меньше соответствующей величины в свободном состоянии.

Диссертантом было проведено систематическое исследование структурных параметров полимерных композитов с  $TiO_2$  методом низкотемпературной адсорбции азота (удельная поверхность  $S_{уд}$ , объем пор

$V_p$ , средний диаметр пор  $D_p$ ) исследованных образцов. Было показано, что полученные полимерные нанокомпозиты характеризуются открыто-пористой структурой. Введение диоксида титана в пористую полимерную матрицу приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор по сравнению с соответствующими величинами для ненаполненных крейзованных матриц, а также изменяет сорбционные характеристики полимерных матриц по отношению к водным растворам красителей.

В рецензируемой работе предложен метод получения полимерных нанокомпозитов с кристаллическим диоксидом титана, который находит широкое применение в фотокатализе. Было показано, что изменение параметров пористой структуры полимерных матриц при варьировании степени деформирования их в ААС не оказывает влияния на величину среднего размера кристаллитов, составляющую 4-5 нм.

При выжигания полимерной составляющей из композита автором был получен мезопористый диоксид титана в кристаллической модификации анатаз, обладающий достаточно высокой удельной поверхностью и проявляющий фотокаталитическую активность, сравнимую с широко используемым промышленным фотокатализатором Degussa P25.

Большой интерес вызывает раздел диссертации, посвященный получению композитов с нанокристаллическим оксидом цинка в широком диапазоне составов и различным распределением неорганического компонента по объему образца. Сформированные полимерные нанокомпозиты были использованы в качестве гибких подложек для роста массива наностержней оксида цинка. Благодаря малым размерам и высокой удельной поверхности, полученные одномерные нанокристаллические материалы (наностержни) представляют интерес как в области фундаментальных исследований, так и для широкого круга практических применений (создание светодиодов, фотодетекторов, газовых сенсоров). Преимуществом использования нанокомпозитов с ZnO, полученных методом крейзинга, в качестве подложек является возможность решить проблему адгезии наностержней к полимеру.

В целом полученные автором результаты представляют несомненно большой научный интерес и имеют потенциал реального практического применения. Работа не содержит серьезных недостатков, хотя можно сделать ряд второстепенных критических замечаний, не касающихся ее сути и не влияющих на ее общую высокую оценку. К ним, в частности, относятся следующие.



1. Утверждение о формировании открыто-пористой структуры в композитах с диоксидом титана следовало бы дополнить результатами о проницаемости жидкости через такие материалы.
2. В работе не отражена связь между образованием взаимопроникающей сетки полимер – диоксид титана в композитах при высоких содержаниях наполнителя и механическими свойствами таких систем.
3. Остается открытым вопрос о фотокаталитической активности исследованных композитов с диоксидом титана, а именно их возможного практического использования.

Таким образом, диссертационная работа Полянской Валерии Владимировны «Органо-неорганические нанокompозиты 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 нанокompозитов. 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 являются достоверными и новыми и они 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.

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 нанокompозитов, содержащих неорганический наполнитель, с помощью явления крейзинга.

Работа Полянской В.В. по своей актуальности, научной и практической значимости в полной мере удовлетворяет требованиям, предъявляемым к 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.

Диссертационная работа Полянской В.В. была заслушана и обсуждена на расширенном коллоквиуме лаборатории физики полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова (протокол № 3 от 20.05.2015. Присутствовало 12 человек ). Заключение принято единогласно.

Отзыв составил:

Папков Владимир Сергеевич

Заведующий лабораторией физики полимеров

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), доктор химических наук, профессор.

119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28

Тел.: (499)135-92-02, Факс: (499)135-50-85

E-mail: [vspapk@ineos.ac.ru](mailto:vspapk@ineos.ac.ru)

 Папков В.С.