

ОТЗЫВ

официального оппонента Позина Сергея Игоревича на диссертационную работу Сенатовой Светланы Игоревны «Разработка методов получения светостабилизаторов на основе модифицированных нанопорошков оксида цинка», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология)

Актуальность работы

Диссертационная работа Сенатовой С.И. посвящена актуальной научной проблеме, связанной с получением светостабилизаторов для защиты различных объектов от ультрафиолетового излучения. Многие изделия на основе полимеров при их использовании подвергаются воздействию интенсивного солнечного или искусственного света, что зачастую является причиной развития в полимерах необратимой деструкции с разрывом связей в основной цепи макромолекул. Изменение молекулярной структуры приводит к изменениям исходных свойств полимерного материала и снижению его эксплуатационных характеристик. Наибольшее негативное влияние на молекулярную структуру полимеров оказывает электромагнитное излучение ультрафиолетового диапазона. УФ-излучение также может вызывать серьезные повреждение кожи человека. Наиболее опасным с точки зрения интенсивности воздействия считается УФ-излучение диапазона от 305 до 320 нм (UV-B). Одним из наиболее распространенных и эффективных методов защиты полимеров от ультрафиолетового излучения является использование различных дисперсных материалов (наполнителей).

По постановке задач, использованному в работе широкому комплексу современных аналитических методов исследования дисперсий наночастиц и нанокompозитов диссертация представляет серьезное междисциплинарное исследование, имеющее важное для полимерной промышленности и медицинского материаловедения практическое значение.

Разработка методов управления физикохимическими параметрами и оптическими свойствами дисперсий на основе оксида цинка в процессе их синтеза позволит не только создать эффективные светостабилизаторы для использования в полимерной, а также косметической, отраслях промышленности, но и снизить экономический ущерб от разрушения полимерных материалов под действием солнечного излучения. В связи с этим разработка таких систем представляет значительный научный и практический интерес.

Научная новизна работы

К научной новизне работы можно отнести установление влияния метода стабилизации наночастиц ZnO на структуру и морфологию частиц, а также на оптические свойства, установление положительного влияния АПТЭС на оптические свойства оксида цинка и на стабильность к агрегации его дисперсий. Автором диссертации показано, что изменение размеров частиц оксида цинка с 50 нм до 25 нм приводит к увеличению ширины запрещенной зоны на 0,35 эВ, что выражается в «голубом смещении» края собственного поглощения ZnO. Также в диссертации показано, что при равном поглощении УФ-излучения дисперсиями оксида цинка концентрация модифицированных АПТЭС наночастиц может быть в 8-10 раз меньше по сравнению с немодифицированными. Установлена возможность улучшения оптических (увеличение поглощения УФ до 100%) характеристик пленок на основе полипропилена путем введения наночастиц оксида цинка, а также исследовано влияние степени наполнения матрицы полипропилена на указанные свойства. Помимо этого, автором выявлены особенности деградации пленок полипропилена и композитов на его основе после воздействия УФ-излучения: показано, что наночастицы оксида цинка играют важную роль в фотостабилизации молекул полипропилена, выступая в качестве экранирующих агентов для УФ-излучения. Доминирующим механизмом экранирования является поглощение УФ-излучения наночастицами оксида цинка.

Практическая значимость

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для создания и эффективного применения экологически безопасных прозрачных полимерных изделий на основе полипропилена и косметических препаратов для защиты от ультрафиолета.

Основные результаты исследования представлены на российских и международных конференциях. По теме диссертации опубликовано 8 статей в журналах, 4 из которых входят в перечень ВАК.

Представленная диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, выводов и списка использованных источников из 270 наименований, изложена на 191 странице, содержит 89 рисунков и 4 таблицы.

Во введении обозначены актуальность работы, ее научная новизна и практическая значимость. Сформулирована цель работы и задачи, необходимые для достижения поставленной цели.

В главе 1 представлен обширный обзор аналитической литературы по тематике диссертации: рассмотрены различные материалы, использующиеся для защиты от УФ-излучения на данный момент, описаны различные методики получения наночастиц оксида цинка и их влияние на его оптические свойства, рассмотрено влияние поверхностного модифицирования наночастиц, изложены результаты работ, в которых проводились медико-биологические характеристики наночастиц оксида цинка.

Междисциплинарный характер диссертационной работы проявляется при анализе основных научных работ, опубликованных в отечественной и зарубежной печати. Литературный обзор очень хорошо структурирован и завершается краткой постановкой основных целей и задач исследования. Основными целями диссертации являются установление закономерностей формирования и исследование физикохимических и оптических параметров дисперсий на основе модифицированных наночастиц оксида цинка в

органических и неорганических средах, обладающих высоким уровнем поглощения ультрафиолетового излучения.

В главе 2 представлены материалы и методы исследования. **Описаны методы** получения наночастиц оксида цинка: метод химического осаждения и импульсно-дуговой синтез. Описано модифицирование наночастиц оксида цинка силаном, поливиниловым спиртом различных концентраций и микродобавками марганца. Описаны методы исследования физикохимических свойств полученных материалов, а также пленок из полипропилена с добавлением разработанных светостабилизаторов.

В главе 3 приведено описание получения наночастиц оксида цинка импульсно-дуговым синтезом и методом химического осаждения. Представлены результаты модифицирования поверхности частиц силаном и поливиниловым спиртом различных концентраций, а также представлено описание синтеза наночастиц оксида цинка с добавлением марганца.

В главе 4 приведены результаты измерений оптических свойств наночастиц оксида цинка и титана, полученных импульсно-дуговым методом. Проведен сравнительный анализ спектров пропускания полученных образцов.

В главе 5 исследовано влияние модифицирования поверхности наночастиц оксида цинка силаном и поливиниловым спиртом и добавление марганца при синтезе. Приведены результаты сравнения оптических свойств полученных образцов.

В главе 6 приведены результаты измерения цитотоксической и гемолитической активности нанопорошков оксида цинка. Это свидетельствует о большой практической значимости работы.

В главе 7 исследовано влияние полученных светостабилизаторов на механические и оптические свойства полипропилена при воздействии УФ-излучения. Такое исследование совершенно необходимо в связи с тем, что введение наноразмерного оксида цинка введет к одновременному дисперсному упрочнению полимерной матрицы и к стабилизации структуры под действием УФ-излучения.

Выводы по итогам проделанной работы отражают полученные результаты и показывают, что поставленные задачи решены полностью. Заданная в работе цель достигнута.

В работе использован широкий спектр аналитических методов исследований и методик испытаний, обеспечивающий достоверность полученных результатов: сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, ИК-Фурье спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, атомно-эмиссионная спектроскопия, спектрофотометрия, измерение величины удельной поверхности по методу БЭТ, определение величины дзета-потенциала, определение прочности при растяжении, а также комплекс исследований гемосовместимости *in vitro*. Хотя автор диссертации проводил токсикологические исследования в соавторстве со специалистами в соответствующей области, судя по описанию в деталях особенностей таких исследований в тексте диссертации, Сенатова С.И., как высококвалифицированный исследователь в междисциплинарной области, имеет полное представление об особенностях проведения таких исследований.

Диссертационная работа Сенатовой С.И. является законченной научно-квалификационной работой, в которой разработаны методы получения светостабилизаторов на основе оксида цинка и получены данные об их влиянии на свойства полимера. Полученные автором данные несомненно имеют важное прикладное значение.

Однако, по работе есть несколько **замечаний**:

1. В разделе 3.1 “Теоретический расчёт оптимальных размеров наночастиц ZnO” есть несколько ошибок и недочётов:

а) Формула (10) для расчета ширины запрещённой зоны наночастиц ZnO взята из работы, на которую ссылается автор диссертации. В своих расчётах автор некорректно использует эту формулу, полагая, что постоянная Планка в формуле имеет размерность эВ*с, а не Дж*с, и подставляя соответствующее значение постоянной. Тогда как в оригинальной работе формула написана в таком виде, что каждое слагаемое в правой части имеет размерность Дж.

б) В исходной работе, где фигурирует эта формула, ϵ_0 это не диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды, как полагает автор диссертации, а “permittivity of free space”, т.е. диэлектрическая проницаемость вакуума (электрическая постоянная).

Описанные неточности приводят к тому, что у автора слагаемые в правой части отличаются более чем на 40 порядков, тогда как по смыслу своему они должны отличаться примерно на порядок.

Тем не менее нужно отметить, что корректное выполнение расчёта даёт значение размера частицы близкое к тому, которое получил автор.

в) Непонятно стремление автора провести расчёт максимально точно, подставляя значения постоянных с точностью до 3-его знака после запятой, но при этом используя неоднозначные значения эффективных масс электрона и дырки, которые, как известно, в общем случае зависят и от размера частицы (эффективная масса носителя заряда обратно пропорциональна ширине зоны, в которой он находится), и от направления в кристалле, и от примесей. Логично было бы использовать эти значения в качестве ориентировочных, а расчёт проводить с меньшей точностью. Указанное замечание не является ошибкой.

2. При чтении литературного обзора, сравнивая зависимости, изображённые на рис. 1 и рис. 9, у читателей может сложиться неоднозначное мнение о том, как размер наночастиц влияет на их способность рассеивать свет. Автор диссертации совершенно верно обращает внимание на то, что зависимость на рис. 1 – результат теории, а зависимость

на рис. 9 – результат эксперимента. Но сложность пониманию добавляет то, что по осям ординат этих рисунков отложены разные физические величины, характеризующие рассеяние. Можно порекомендовать автору подробнее написать о допущениях, использованных при выводе формулы 1, а также пояснить смысл величины “эффективность рассеяния” на оси ординат рис. 9.

3. В выводах и тексте диссертации уделено мало внимания изменению механических свойств полипропилена и композитов на его основе под действием УФ-излучения. Было бы интересно выявить влияние наночастиц оксида цинка на механические свойства пленок полипропилена также и при других степенях наполнения.

4. В главе 7, посвящённой композитам ZnO/полипропилен, не акцентируется внимание на размере вводимых частиц ZnO.

5. Рисунок 60 (“Схема процесса синтеза нанопорошка оксида цинка методом осаждения гидроксида из раствора соли с последующим прокаливанием”) недостаточно информативен из-за представления схемы в общем виде без указания конкретных исходных материалов и условий.

6. Также в тексте диссертации присутствует несколько мелких опечаток, недоработок:

- Подписи осей некоторых графиков представлены на английском языке. Так как эти графики строились самим автором, то нужно было представить подписи на русском языке.

- В некоторых случаях на приведённых спектрах трудно различить, какая спектральная кривая к чему относится.

- В таблице 1 не указан знак дзета-потенциала.

- В пояснении к формуле 1 указано, что интенсивность света имеет размерность Лм.

- В пояснении к формуле 8 указано, что постоянная Планка имеет размерность Дж*с, а расчёт (верный) и численное значение приводится для постоянной с размерностью эВ*с.

Данные замечания носят рекомендательный характер. Считаю, что недочёты работы не способны исказить суть выводов, не влияют на полученные результаты и не умаляют ценность данной научной работы.

По актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов, а также личному вкладу автора диссертационная работа соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 и соответствует паспорту специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология).

Автор диссертационной работы «Разработка методов получения светостабилизаторов на основе модифицированных нанопорошков оксида цинка» Сенатова Светлана Игоревна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, научный сотрудник
лаборатории электронных и фотонных процессов
в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН

119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Тел. 8-495-955-40-32

e-mail: sergip74@gmail.com



С.И. Позин

Подпись официального оппонента заверяю.

Ученый секретарь

Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

Российской академии наук

кандидат химических наук

29 февраля 2016 г.



Варшавская И.Г.