

Отзыв

официального оппонента 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)

В представленной диссертационной работе исследованы оптические, механические и биохимические свойства полимерных композитов с оксидом цинка, который является одним из наиболее перспективных функционально активных наполнителей полимерных материалов. Изделия на основе полимерных материалов при их использовании подвергаются воздействию интенсивного солнечного или искусственного света, что может являться причиной развития в полимерах необратимой деструкции и снижения их эксплуатационных характеристик. Наиболее негативное влияние на молекулярную структуру полимеров оказывает электромагнитное излучение ультрафиолетового диапазона. Создание новых средств защиты от ультрафиолетового излучения требует понимания механизма рассеяния и абсорбции света дисперсными системами. Таким образом, **разработка технологий** получения светостабилизаторов на основе модифицированных нанопорошков оксида цинка представляет значительный **научный и практический интерес.**

В экспериментальной части работы исследованы свойства синтезированных образцов оксида цинка в качестве оптического фильтра и проведено сравнение со свойствами другого оптически активного полупроводника – диоксида титана. Изучено влияние размеров наночастиц на ширину запрещенной зоны. Помимо оптических свойств полученных композитов исследованы их биохимические свойства. Установлено, что полученные нанокompозиты являются гемонетоксичными. Следует отметить, что по проблемам **технологии** создания и применения светостабилизаторов

проводятся многочисленные международные конференции с участием специалистов в различных областях материаловедения. Выбранная тематика работы, безусловно, является **актуальной**. Оксид цинка особенно интересен в качестве потенциального материала для создания прозрачных полимерных проводников с нановолокнами оксида цинка. Однако совместимость данного материала с полимерными матрицами целесообразно исследовать именно на порошках – более дешевых и доступных.

Работа обладает существенной **научной новизной**. Впервые для достижения совместимости оксида цинка с полимером использована гидрофобизация оксида цинка аminosиланом и обработка поливиниловым спиртом. **Научную новизну** представляет разработка **технологии** получения модифицированных **наноразмерных** порошков оксида цинка с микродобавками марганца и полимерных нанокомпозитов на их основе, а также исследование их оптических, механических и биохимических свойств.

Практическая значимость работы заключается в возможности непосредственного использования полученных композиций в качестве оптических фильтров, в частности, в медицинской и косметической промышленности, а также в возможном применении результатов, полученных в представленной работе, для более сложных и дорогих полупроводниковых наполнителей полимеров. Поэтому **постановка задач** рассматриваемой диссертации отвечает **современным тенденциям развития научных исследований**.

По своему содержанию диссертация Сенатовой С.И. состоит из 7 разделов. **В первом разделе** представлен анализ литературных данных. К настоящему времени известно большое число экспериментальных и теоретических работ по разработке неорганических светостабилизаторов в косметической и полимерной промышленности. При написании обзора важно было правильно сориентироваться в большом объеме материал, и диссертант успешно справился с этой задачей. Обзор хорошо спланирован и ясно

изложен. Проведен анализ современного состояния исследований, из которого логично вытекают сформулированные цели и задачи работы. В качестве пожелания следует отметить необходимость учета применения теории Ми и формулы Селякова-Шеррера для оценки размеров наночастиц не сферической, а «равноосной» или «вытянутой» формы по данным ПЭМ (стр. 117, 120, 127) и РФА (стр. 99, 113).

Второй раздел работы посвящен описанию материалов и методов исследования. В качестве объектов исследования выбраны нанопорошки ZnO, полученные методом химического осаждения, импульсно-дуговым методом и методом осаждения из газовой фазы (PVD), а также дисперсии на их основе. В тексте диссертации указано (стр. 95), что ряд исходных веществ относится к классу «особо чистых», однако 95% этанол C_2H_5OH и стандартная дистиллированная вода (не указана ее проводимость) не соответствуют этому классу чистоты. Выбор материалов обусловлен большими перспективами применения разработанных нанокompозитов в качестве фильтров УФ-излучения. Такой выбор объектов исследования можно считать удачным, поскольку, на данный момент, субмикронный оксид цинка уже применяется при изготовлении светостабилизаторов в косметической и полимерной промышленности и является биоинертным материалом. Основными методами исследования были сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, ИК-Фурье спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, определение прочности при растяжении.

Третий раздел посвящен изложению экспериментальных результатов разработки методов синтеза наночастиц оксида цинка и модифицирования их поверхности. Систематически исследованы структурные особенности дисперсий оксида цинка после различных методов синтеза: как химических, так и физического.

В четвертом разделе работы представлены результаты сравнительного исследования оптических свойств дисперсий TiO_2 и ZnO, полученных

импульсно-дуговым методом. Важным итогом проведенного анализа является выявление влияния размера наночастиц на ширину запрещенной зоны, проявляемое в «голубом смещении» при уменьшении размеров частиц с 25 до 50 нм.

В пятом разделе представлено исследование влияния модифицирования наночастиц ZnO аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) и поливинилового спирта (ПВС) на УФ-спектры пропускания. Изучено влияние микродобавок марганца на УФ-спектры пропускания. Определены оптимальные условия модифицирования для достижения максимальной поглощающей способности. Необходимо отметить, что в тексте диссертации (разделы 1, 2, 5 и стр. 68-71, 96, 137-139), так и в автореферате желательно четко различать ионное и атомарное состояние марганца в нанокompозитах. Тем более что в литературном обзоре указано на возможность восстановления легирующих ионов меди и серебра под воздействием электромагнитного излучения (стр. 51, 58).

В шестом разделе приведены результаты оценки потенциальной токсичности нанопорошков ZnO. В данной части работы автором проведены в соавторстве и самостоятельно исследования, необходимые для анализа потенциального влияния модифицированных нанопорошков ZnO на организм при попадании в кровь. Особый интерес представляют результаты изучения гемолитической активности нанопорошков ZnO и изучения цитотоксической активности *in vitro*.

Естественным завершением всего комплекса приведенных в диссертации исследований является его **седьмой раздел**, посвященный исследованию влияния светостабилизаторов на основе наночастиц оксида цинка на деструкцию полипропилен (ПП) под действием УФ-излучения. Представлено исследование деструкции ПП и композитов на его основе под действием УФ-излучения.

Выявлены особенности деградации пленок ПП 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.

На основании представленного анализа экспериментальных результатов и сделанных на их основе заключений следует, что рассмотренные в диссертации научные положения являются **новыми** и имеют важное **практическое** значение для разработки **технологии** получения светостабилизаторов на основе модифицированных **нанопорошков** оксида цинка. Диссертант представил адекватную оценку **достоверности результатов** эксперимента: работа выполнена на сертифицированном оборудовании с учетом погрешности измерения экспериментальных параметров, представлены методики измерений, которые соответствуют международным стандартам.

Необходимо отметить ряд замечаний, которые возникли при анализе представленных к защите результатов работы:

1. В литературном обзоре не уделено достаточного внимания вопросу изучения механических свойств полимерных материалов под воздействием УФ-излучения.

2. В методике эксперимента не указано, каким образом определялась величина модуля Юнга при механических испытаниях пленок полипропилена на растяжение.

3. В экспериментальной части работы при рассмотрении УФ-спектров необходимо обсудить не только изменение ширины запрещенной зоны, а возможность влияния примесных уровней на оптические свойства оксида цинка с добавками марганца.

4. В работе не представлен анализ механизма взаимодействия светового излучения, особенно, в УФ-диапазоне, с наночастицами ZnO и TiO₂, который

обеспечивает светостабилизацию модифицированных полимерных материалов.

5. В тексте диссертации имеется ряд опечаток и неточностей. В отдельных случаях в тексте диссертации не соблюдается последовательность нумерации ссылок на литературные источники (например, стр. 12, 20, 75). На стр. 13 (рисунок 1), стр. 109 (рисунок 57) не указаны размерности величин по осям координат. На стр. 111 необходимо уточнить размерность удельной поверхности наночастиц (очевидно, это не m^2 , а m^2/kg). На стр. 113 (уравнение 17) и в автореферате на стр. 11 в уравнении химической реакции (4) не учитывается кратность коэффициентов.

Замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Сенатовой С.И. Диссертация хорошо структурирована и оформлена, ясно изложена. **Личный вклад** соискателя в разработку научной проблемы и **научная новизна** выводов подтверждаются публикациями в рецензируемых периодических изданиях из перечня ВАК РФ и участием во всероссийских и международных научных конференциях. Приведенные многочисленные экспериментальные данные, полученные **лично** автором, и авторские публикации позволяют сделать вывод о **репрезентативности** эмпирического материала и его **достоверности**. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают **содержание** диссертационной работы. Общая оценка **содержания** диссертационной работы, как в области экспериментальных исследований, **достоверности выводов**, так и **научных положений**, сформулированных в диссертации, позволяет сделать вывод о высокой научной квалификации соискателя.

Анализ вышеизложенного позволяет заключить, что диссертация Сенатовой Светланы Игоревны является **завершенной** научно-

исследовательской работой, в которой поставлены и решены **актуальные задачи химической технологии и химии наноматериалов.**

По уровню поставленных и решенных научных проблем и качеству полученных результатов диссертационная работа и автореферат Сенатовой С.И. соответствуют требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», установленного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология).

Отзыв составил
доктор химических наук,
профессор кафедры химии и
электрохимической энергетики
Национального исследовательского
университета «МЭИ»

Яштулов Николай Андреевич

111250, г. Москва, Красноказарменная улица, 14
Тел.: +7(916)734-39-86
e-mail: yashtulovna@mail.ru

Подпись Яштулова Николая Андреевича заверяю
Начальник управления по работе с персоналом



Н.Г. Савин