

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Ситниковой Веры Евгеньевны «Спектроскопическое изучение структуры полимерных дисперсных систем»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

В связи с развитием индустрии наносистем, разработкой и производством новых конструкционных и функциональных материалов важно характеризовать их строение на различных масштабных уровнях (от микро- до наношкалы), т.к. от структуры материала зависят его конечные свойства. Размеры пор и частиц наполнителей в самых различных полимерных матрицах зачастую определяют эксплуатационные качества конечного изделия. Существует довольно много методов определения размеров и построения соответствующего их распределения, но практически каждый из них имеет свои, иногда весьма существенные недостатки (ограниченность применения, недостаточная точность, сложность аппаратного оформления, разрушение образца и др.), в связи с чем, экспериментаторы, как правило, стараются опираться на совокупность данных, получаемых с помощью разных методик. Именно поэтому разработку нового дополняющего, универсального и одновременно независимого метода исследования, основанного на оптической спектроскопии, можно не только всячески приветствовать, как интересную тему фундаментальной науки, но и рассматривать как безусловно **актуальную** и несомненно **практически полезную** научно-методологическую работу.

Диссертация В.Е. Ситниковой – образец удачного сочетания научного и методического поиска на таком конкретном и практически важном примере, как разработка неразрушающего экспресс-метода характеристики структуры полимерных дисперсных систем в процессе их получения.

Главной “изюминкой” в работе является оригинальная система методологических приемов, точнее комплекс экспериментальных и расчетных процедур современного спектроскопического анализа, мастерски используемых соискателем, на наш взгляд, имеющих универсальный характер и вполне пригодных для изучения практически любых представителей класса полимерных наноконпозиционных материалов.

В диссертации выделены следующие направления:

- исследование влияния концентрации и размера дисперсных частиц (поры и частицы наполнителя) на рассеяние во всем оптическом диапазоне (УФ, ближний, средний и дальний ИК диапазоны) длин волн спектра;
- установление границ использования развиваемого спектроскопического метода для определения размеров рассеивающих частиц;



- разработка в рамках спектроскопического подхода методики для определения анизотрии и ориентации анизотричных рассеивающих центров (пор или частиц) внутри полимерной матрицы;
- апробация метода на различных пористых полимерных материалах, композитах и водных суспензиях.

Диссертационная работа В.Е. Ситниковой состоит из введения, четырех глав, заключения и выводов, вытекающих из проведенного исследования. Материал диссертации изложен на 139 стр., в число которых входят 14 таблиц, 75 рисунков, а список литературы включает 193 наименования. Таким образом, текст не превышает объема, рекомендованного ВАК РФ.

Здесь же следует отметить высокое качество оформления диссертации, которая к тому же написана хорошим русским языком, легко читается. Нельзя также не отдать дань лаконичности изложения материала, позволившей автору вместить в относительно ограниченные рамки диссертации большой пласт экспериментальной информации.

**Введение** содержит все обязательные для данного раздела позиции: обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и основные задачи исследования, обозначены научная новизна и практическая значимость работы, представлены выносимые на защиту положения.

**Первая глава** построена традиционно и содержит обзор научной литературы по теме диссертации. В главе обсуждаются основные характеристики полимерных дисперсных систем (мутных сред). Уделено внимание различным способам их получения и изучению пористых и наполненных полимерных материалов. Рассмотрено понятие «мутности» среды и возможные случаи рассеяния света (рэлеевское, дифракционное, рассеяния Ми), его возможные приложения в различных методах исследования. Описаны наиболее известные методики оценки структуры полимерных дисперсных систем на основе рассеяния электромагнитного излучения.

Глава завершается «подитоживанием» приведенной информации и формулировкой наиболее важных принципов, следующих из ее анализа. Автору не откажешь в тщательности сравнительного рассмотрения всей совокупности экспериментального материала, накопленного за последнее время, что позволило убедительно обосновать необходимость постановки данного исследования, а также четко сформулировать цель и основные задачи диссертационной работы.

**Вторая глава**, экспериментально-методическая, содержит описание основных экспериментальных методик и образцов материалов, использованных в работе.

Объектами исследования являлись полимерные дисперсные системы - *пористые полимерные пленки* на основе полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ), трековые мембраны на основе ПП, полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната (ПК) и *полимерные композиты* на основе поливинилового



спирта (ПВС), ПЭТФ, ПШ и полистирола (ПС) с наполнителями различной геометрической формы (сфера, волокно, плоская чешуйка): оксид титана ( $\text{TiO}_2$ ), карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), тальк, монтмориллонит (ММТ), углеродные нановолокна (УНВ), многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), жидкий кристалл 5СВ.

В качестве основных методов исследования были выбраны методы оптической спектроскопии (УФ, видимая, ИК спектроскопия в ближнем, среднем и дальнем диапазоне длин волн). Здесь же изложены основные положения спектроскопического анализа, с помощью которого изучены основные характеристики пористых и наполненных материалов. Спектроскопическая методика основана на изучении рассеивающей компоненты в спектрах пропускания образцов. Определение основных характеристик структуры полимерных дисперсных систем (концентрации, размера рассеивающих частиц, их распределения по размерам и т.д.) основано на том, что в случае дифракционного упругого рассеяния (длина волны совпадает с размером частицы) коэффициент рассеяния существенно больше, чем для случая рэлеевского рассеяния или рассеяния Ми. Если выделить в оптическом спектре компоненту, связанную с рассеянием на частицах наполнителя, и дифференцировать эту компоненту по длине волны (с учетом факта дифракционного рассеяния), можно получить распределение рассеивающих частиц (или пор) по размерам.

В **третьей главе** рассмотрено проявление рассеяния в различных полимерных дисперсных средах, исследованы свойства этих систем, влияющие на характер и величину рассеяния.

Главное, что хотелось бы здесь отметить это тот факт, что работа проведена на высоком экспериментальном уровне, отвечающем мировым стандартам. Особенно это относится к изучению эффектов рассеяния, наблюдаемых автором для таких полимерных дисперсных сред, как пористые материалы, наполненные композиты, водные суспензии.

Весьма импонирует то внимание, с каким соискатель относится к статистической обработке экспериментальной информации, а также к проблеме вероятности возникновения артефактов при измерениях, что, на наш взгляд, свидетельствует, с одной стороны, о весьма грамотном подходе к решению поставленных задач, а с другой – о высокой профессиональной подготовке специалиста.

В **четвертой главе** рассмотрено применение разработанного спектроскопического метода для исследования таких важных структурных характеристик полимерных дисперсных систем, как средний размер пор или частиц наполнителя, их распределение по размерам, анизометрия и ориентация анизометричных рассеивающих центров (пор или частиц) в объеме полимерной матрицы.

Возможность определения средних размеров рассеивающих частиц показана на примере водных суспензий порошков, которые часто используются в качестве наполнителей для композиционных материалов, на



различных пористых полимерных материалах и полимерных композитах. Для полимерных композитов и пористых материалов показана возможность применения спектроскопической методики для оценки анизотропии пор и частиц наполнителя. Для образцов полимерных композитов с ориентированными вдоль оси вытяжки частицами углеродных нановолокон спектроскопическая методика впервые применена для определения ориентации частиц наполнителя внутри полимерной матрицы.

Список интересных наблюдений и методических достижений автора диссертации можно было бы продолжать и далее. К сожалению, в связи с ограниченностью объема данного отзыва, невозможно остановиться на всех положительных моментах исследовательской работы В.Е. Ситниковой и приходится ограничиться лишь перечислением наиболее существенных результатов диссертации, как это и сделано выше.

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать общее заключение о том, что диссертация В.Е. Ситниковой представляет собой многоплановое научно-методологическое исследование, в котором соискателем успешно пройден путь от постановки актуальной задачи до ее практической реализации на ряде конкретных примеров по изучению сложных полимерных дисперсных систем. Научная новизна рецензируемой работы заключается:

- во-первых, в разработке нового неразрушающего спектроскопического экспресс-метода для характеристики структуры полимерных дисперсных систем (размеров пор и частиц наполнителя, их распределения по размерам, анизотропия и ориентация анизотропичных пор и частиц наполнителя внутри полимерной матрицы) в широком диапазоне длин волн (от 300 нм до 100 мкм);
- а во-вторых в том, что новый метод открывает дополнительные возможности характеристики строения дисперсных частиц внутри полимерной матрицы, наряду с методом динамического рассеяния света (в случае водных суспензий), а также микроскопией и малоугловым рентгеновским рассеянием (в случае полимерных композитов и пористых материалов).

Важно отметить, что обе эти позиции защищены двумя заявками на патенты РФ.

Практическая значимость работы определяется тем, что разработанный универсальный спектроскопический метод (определение среднего размера, распределения по размерам, анизотропии и ориентации дисперсных частиц внутри полимерной матрицы) может быть использован для контроля качества полимерных дисперсных систем (пористых материалов, полимерных композитов, полимерных смесей и водных суспензий) в ходе их получения и эксплуатации, а также при решении широкого спектра иных научно-исследовательских задач.

Основные результаты диссертационной работы В.Е. Ситниковой опубликованы в научной печати и доложены на международных и



всероссийских конференциях. По теме диссертации имеется 34 научных публикации, из которых – 6 статей в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК, и 2 заявки на патенты РФ.

Диссертация в целом представляет собой оригинальное исследование, научная и практическая значимость которого несомненны. Работа выполнена с применением современных методов исследования, независимо полученные результаты надежно дополняют друг друга, поэтому достоверность полученных данных сомнений не вызывает.

При прочтении представленных материалов появились вопросы, на которые желательно получить дополнительные ответы, а также по диссертации имеются небольшие замечания следующего характера:

1. Несмотря на высокое качество оформления работы в целом, текст диссертации, к сожалению, содержит ряд опечаток (см. стр. №№ 17, 41, 43, 44, 50, ... и так далее), что, наверное, неизбежно в диссертационных манускриптах вообще и в данном, в частности. Считаю, что подобные «огрехи» не должны иметь места в диссертации столь высокого уровня.

2. Приходится с сожалением отметить, что в работе не используются возможности прямого метода исследования структуры вещества – рентгеноструктурного анализа, особенно, такой его разновидности, как малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР). К тому же в таблице, приведенной на рис. 1.14 (стр. 35), методика МУРР почему-то отнесена к разрушающим методам исследования, а на стр. 50 она отчего-то снова становится неразрушающей. Так как же дело обстоит на самом деле?

В работе также не использована спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР или Рамановская). А между тем, как известно, ИК-спектроскопия довольно «слепа» в отношении внутрислоевых пространств с ограниченной геометрией слоистых глинистых минералов, в частности, Na<sup>+</sup>-монтмориллонита, тогда как КР-спектроскопия, напротив, «видит» все, что находится внутри между его слоями.

Жаль, что этого не сделано. Сравнить результаты, полученные на одних и тех же объектах исследования всеми известными на сегодня современными методами, с данными, полученными с помощью новой разработанной в диссертации спектральной методики – было бы так заманчиво!

3. В качестве замечания хотелось бы выразить некоторую досаду и по поводу публикаций соискателя. Согласно списку, приведенному в автореферате, их у соискателя шесть, что есть хорошо. Однако среди них нет ни одной статьи, опубликованной в рецензируемом научном издании за рубежом, индексированном в Web of Science или Scopus. Из шести – четыре напечатаны в «Вестнике ТвГУ». Этот журнал действительно входит в список ВАК, но при всем уважении полагаю, что его импакт-фактор не слишком высок, как, впрочем, и импакт-факторы журналов двух других публикаций диссертанта.

То обстоятельство, что соискатель не желает публиковаться в солидных научных журналах, вызывает недоумение еще и потому, что автору вне всякого



сомнения есть, что сказать нового научной общественности не только у нас в стране, но и за рубежом.

Разумеется, высказанные замечания ни в коей мере не снижают положительной оценки диссертационной работы, выполненной на весьма высоком научном уровне. Оценивая диссертацию в целом можно констатировать, что автором проведена серьезная исследовательская работа в одной из фундаментальных областей науки о полимерах. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Представленная диссертация Ситниковой В.Е. «Спектроскопическое изучение структуры полимерных дисперсных систем» соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а её автор, Ситникова Вера Евгеньевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

**Антипов Евгений Михайлович**

доктор химических наук, профессор

факультета фундаментальной физико-химической инженерии

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

/Е.М. Антипов/

Адрес: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы,  
МГУ имени М.В.Ломоносова, дом 1, с. 51, 1 уч. корп.,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии  
Тел. +7 (495) 939 48 02 E-mail: antipov@ips.ac.ru  
Web-сайт: <http://www.physchem.msu.ru/>

Подпись руки Антипова Евгения Михайловича заверяю:

Заместитель декана факультета фундаментальной  
физико-химической инженерии МГУ имени М.В.Ломоносова,  
кандидат физико-математических наук

МП

30 ноября 2015 года



 /Л.Д. Григорьева/