

Отзыв официального оппонента

на диссертацию Антона Сергеевича Орехова

«Структурные аспекты формирования полиэлектролитного комплекса в мультислойных композитах на основе природных полисахаридов», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Диссертационная работа Орехова Антона Сергеевича посвящена изучению структурно-морфологических характеристик полислойных композитных пленок на основе природных полисахаридов.

Композитные пленки, в состав которых входят полиэлектролитные комплексы, используются для процессов первапорации. Исследование механизмов формирования данных комплексов позволяет сделать новый шаг к созданию новых функциональных материалов сложной морфологии с наноразмерными элементами структуры, имеющих перспективы для использования в биотехнологии, хроматографии, мембранологии и т.д. Проблема в настоящее время представляет большой интерес и в научном и прикладном аспектах, но не решена, так как связана с развитием новых подходов к созданию технологически простых методов управления структурно-морфологическими характеристиками полимерных материалов, что указывает на безусловную актуальность темы диссертационной работы Орехова А.С..

Для решения поставленных задач диссертант Орехов А.С. использует целый набор методов: растровую и просвечивающую электронную микроскопию, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, рентгеновский фазовый анализ, модельные расчеты, связанные с взаимодействием электронов с объектом исследования. Такой комплекс современных структурных и аналитических методов несомненно способен обеспечить достоверность полученных в работе результатов.

Диссертационная работа Орехова А.С. построена по традиционной схеме: введение, обзор литературы (Глава 1), описание методической и экспериментальной части работы (Главы 2-5), заключение, выводы, список цитируемой литературы (141 наименование). Работа изложена на 134 страницах с 65 рисунками, 6 таблицами. Каждая глава делится на разделы, в конце которых приведены выводы, подводящие итоги описанного или сделанного, что дает возможность проследить за ходом проведенного исследования и сделать анализ и сопоставление на протяжении всей работы..

В первой главе приводится анализ литературных данных по структурным методам исследования полимерных систем. Проводится обзор по полиморфным модификациям хитозана, а также способы формирования различных комплексов на его основе. Рассмотрены используемые в работе способы исследования композиционных мембранных систем методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Кратко сформулированы проблемы, решение которых рассматривается в последующих главах.

Вторая глава диссертации посвящена описанию методов формирования пленок, получению их сколов для проведения электронно-микроскопических исследований. В главе подробно описаны используемые методы электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Приведены сведения по теоретическим аспектам эмиссии вторичных электронов, учет которой позволил автору добиться режима настраиваемого взаимного контраста полимерных компонентов исследуемых образцов.

В третьей главе описаны разработанные автором методические подходы к проведению электронно-микроскопического анализа полимеров, имеющих как близкий состав элементов, и имеющих вследствие этого близкий контраст на электронно-микроскопических изображениях, так и полимеров, различающихся по элементному составу. Отработанные методики анализа таких образцов позволили провести структурные исследования композитов, образуемых рядом полианионов с различным

химическим строением. Опираясь на собственные расчетные данные о нахождении энергии баланса заряда для полимеров хитозан и альгиновая кислота, автор подтверждает их экспериментальным путем. Таким образом, впервые была получена информация о морфологии ПЭК слоя (слоя между двумя полимерными материалами в полиэлектролитном комплексе).

Для оценки толщины ПЭК слоя была использована схема снятия заряда, накапливаемого в процессе анализа на поверхности образца, с помощью микроманипулятора микроскопа и применен подбор ускоряющего напряжения микроскопа для управляемого изменения контраста изображения материала с близкими значениями элементов, что достигается путем сохранения объема излучения вторичных электронов. Полученные данные позволили оценить размер области полиэлектролитного комплекса.

Четвертая глава диссертации является основной по объему изложенного экспериментального материала. Она посвящена анализу структуры модельных пленок на основе хитозана как поликатиона и различных по химическим свойствам полианионов.

Применение описанных в главе 3 подходов к анализу полимерных образцов двух различных групп, имеющих карбоксильные и сульфо-группы в составе полианиона, позволило визуализировать область полиэлектролитных комплексов в полимерных композитах, оценить его параметры. Детально исследована зависимость структурных характеристик области полиэлектролитного комплекса от степени замещения гидроксильных групп в полиионах, порядка чередования слоев в композите.

Впервые выявлено, что в процессе формирования пленки происходит частичная кристаллизация хитозана. При этом показано наличие двух модификаций кристаллического хитозана: гидратированной формы и безводной формы. На основании данных рентгенофазового анализа была проведена оценка степени кристалличности слоя хитозана в композитах.

В пятой главе приведены результаты исследований структуры мультислойных пленок на подложках, полученных как основа для

первапорационной мембраны. Показано, что наличие скин-слоя оказывает влияние на упорядоченность композитной пленки. Для полученных композитов выполнен рентгенофазовый анализ, который показал, что (в отличие от мультислойных пленок без подложки) в композитах наблюдается только фаза безводного хитозана. При этом оцененная степень кристалличности образцов практически не отличалась от степени кристалличности пленок без подложек.

Диссертация выполнена на очень высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Результаты, полученные при выполнении диссертации, опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах (8 статей), цитируемых в WoS, и докладывались на национальных и международных научных конференциях (16 докладов). А.С. Ореховым разработаны новые подходы к исследованию полимерных материалов методами электронной микроскопии, включающими в себя современные методы криоэлектронной микроскопии, что, безусловно, является прорывом в такого рода исследованиях и открывает большие возможности для изучения морфологии и структуры полимеров.

Отмечая большую значимость полученных результатов, считаю необходимым сделать некоторые замечания.

1. В Главе 3 (пункт 3.2.) соискатель приводит расчет энергии баланса заряда для хитозана и альгиновой кислоты: $E_2=280\text{эВ}$ и 997эВ соответственно (рис. 3.5 -б). Согласно литературному обзору (Глава 2, п. 2.2.2.) эмиссия выхода электронов с поверхности образца при энергии электронов менее, чем E_2 , имеет значение более 1, и тогда область, соответствующая альгиновой кислоте на РЭМ изображении, будет заряжена положительно, в то время как область, соответствующая хитозану, будет заряжена отрицательно вплоть до энергии $E_2= 280\text{ эВ}$ (рис. 3.5). Принимая во внимание, что ПЭК слой состоит из химических элементов, содержащихся в обоих полимерах, можно предположить, что энергия баланса заряда для ПЭК слоя лежит в промежутке между соответствующими энергиями баланса двух

полимеров. Из этих предположений можно сделать вывод о том, что на поверхности ПЭК слоя заряд отсутствует, в то время как другие слои имеют разноименно заряженные поверхности. В связи с таким выводом представляется интересным исследование морфологии скола на всем интервале между энергиями E2 для хитозана и альгиновой кислоты. Однако, экспериментальные исследования морфологии скола осуществлялись лишь в окрестности баланса энергии E2 для альгиновой кислоты от 0.7 до 1.2 эВ (рис. 3.6).

2. В Главе 3 (пункт 3.4) при оценке толщины ПЭК слоя был использован метод энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с подведением микроманипулятора к поверхности в области границы раздела слоев хитозана и сульфэтилцеллюлозы. Этот, ранее не использованный подход, позволяет избежать накопления заряда на заданной области исследуемой поверхности образца и получить данные распределения интенсивности сигнала от двух элементов вдоль линии без искажений. Известно, что широко распространена методика, с помощью которой накопление заряда можно избежать путем напыления специальных покрытий на основе углерода, платины, меди и т.д.. Целесообразно было бы в дальнейших исследованиях провести сравнение двух методов.

3. В тексте диссертации имеются некоторые опечатки, пунктуационные ошибки, ошибки в обозначениях и подписях к рисункам (рис.: 2.1, 3.5, 3.6).

Отмеченные замечания не снижают общей высокой оценки работы. Поставленные цели достигнуты, задачи и решены, полученные результаты не вызывают сомнения. Автореферат, статьи и тезисы докладов правильно и полно отражают содержание диссертационной работы. Диссертация А.С.Орехова «Структурные аспекты формирования полиэлектролитного комплекса в мультислойных композитах на основе природных полисахаридов» является законченной научной работой, соответствующей

всем критериям и требованиям раздела II Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842.

Автор диссертации Орехов Антон Сергеевич, несомненно, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 (кристаллография, физика кристаллов).

10.09.2019

Официальный оппонент

Доктор физико-математических наук

Александров Анатолий Иванович

Заведующий кафедрой экспериментальной и технической физики
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Ивановский государственный университет»
153025, Центральный федеральный округ, г. Иваново, ул. Ермака, 39
тел: +7 (4932) 32-62-10

E-mail: anival@yandex.ru

Согласен на обработку персональных данных.

Подпись проф. А.И. Александрова заверяю



Подпись Александрова заверяю
Специалист УК ИвГУ
" 10 " 09 20 19