

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор - начальник Управления
научной политики и организации
научных исследований

МГУ им. М.В. Ломоносова,
д.ф.м.н., профессор РАН
Федянин А.А.



2019 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Орехова Антона Сергеевича на тему

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

Диссертационная работа Антона Сергеевича Орехова посвящена исследованию структурных аспектов формирования слоистых полимерных композитов, наиболее перспективных в настоящее время в качестве материалов для первапорационных мембран. Применение полимеров, образующих полиэлектролитные комплексы, в качестве материалов для первапорационных мембран позволяет существенным образом увеличить их производительность и селективность при выделении полярных жидкостей. Среди новых функциональных материалов, подходящих для таких целей, интересен широко доступный полимер хитозан, обладающий комплексом ценных свойств, в том числе способностью к формированию интерполимерных комплексов. Он образует стабильные ограниченно растворимые полиэлектролитные комплексы с рядом природных полисахаридов, что определяет его большую **перспективность** при формировании мембран для разделения смесей жидкостей.

Необходимость целенаправленного поиска оптимальной композиции полимеров при отработке технологии получения мембран требует наличия детальной информации как о структуре/микроструктуре формируемых композитов, так и структурных перестройках, происходящих в них в процессе формирования и эксплуатации. К моменту

начала этой работы такая информация практически отсутствовала. Поэтому **актуальность** темы диссертационной работы А.С. Орехова не вызывает сомнения.

Научная новизна работы состоит в проведении комплексных структурных исследований мультислойных полимерных композитов хитозана и природных полисахаридов – сульфозтилцеллюлозой, гиалуроновой кислотой, альгиновой кислотой и каррагинаном, содержащих полиэлектролитные комплексы, которые входят в состав нового поколения первапорационных мембран. Такие исследования смогли быть выполнены благодаря разработке автором методических подходов электронно-микроскопического и рентгенофазового анализа слоистых полимерных систем, что позволило ему впервые визуализировать на РЭМ-изображениях область ПЭК диффузионной мембраны, оценить ее структурные параметры и сопоставить их с первапорационными характеристиками.

Диссертационная работа А.С. Орехова состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 141 наименований.

В первой главе диссертантом проведен краткий обзор состояния проблемы, рассмотрены используемые способы исследования композиционных мембранных систем, в том числе методы электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, дан обзор по полиморфным модификациям хитозана и структурам его комплексов с органическими и неорганическими кислотами, сформулирован основной круг нерешенных задач.

Во второй главе приведено описание изучаемых материалов и способов формирования полислоистых полимерных композитов. Для структурной характеристики образцов использован комплекс современного электронно-микроскопического и рентгенодифракционного оборудования, обеспечивший проведение исследований на высоком уровне. Поскольку при исследовании полимеров основные проблемы связаны с накоплением заряда на поверхности образца и возможным нарушении его структуры при взаимодействии с пучком ускоренных электронов, особое внимание уделено автором методу низковольтной растровой электронной микроскопии. В этом разделе рассмотрены теоретические и экспериментальные аспекты эмиссии вторичных электронов. Описаны методики пробоподготовки изучаемых композитных образцов, что является особенно важным при исследовании полимерных материалов в большинстве своем обладающих диэлектрическими свойствами.

Новые результаты структурных исследований, полученные диссертантом, изложены в 3-5 главах, в которых последовательно описаны результаты исследования

мультислойных композитов, содержащих полиэлектролитные комплексы хитозана с полианионами, как полученных в виде модельных пленок, так и пленок, сформированных на полиамидоимидных подложках.

В третьей главе выполнен анализ и приведены результаты решения основных методических проблем, возникающих при электронно-микроскопическом исследовании слоистых полимерных систем – это искажения изображений вследствие накопления заряда на образце, слабый взаимный контраст изображений от слоев взаимодействующих полимеров, неустойчивость материала к воздействию электронов зонда. Для проведения исследования были разработаны методические подходы для анализа межслоевых границ в слоистых полимерных композитах при близких элементных составах контактирующих слоев и имеющих различие в элементном составе.

Так, для группы полимерных пленок с композицией хитозан - полианионы с карбоксильными группами (альгиновая кислота и гиалуроновая кислота), предложен подход, позволивший увеличить контраст на микроскопических изображениях путем максимального сохранения интенсивности сигнала генерируемых образцом вторичных электронов. Реализация такого подхода с помощью расчета оптимального ускоряющего напряжения позволила управлять взаимным контрастом полимерных слоев, выявить межслоевую границу и определить ее характерные особенности. В главе приведены результаты целенаправленного изменения контраста полимеров на границе раздела поперечного скола композита хитозан/альгиновая кислота в зависимости от ускоряющего напряжения.

При работе с образцами, имеющими контрастное различие в элементном составе, исследование межслоевых границ наиболее эффективно при использовании энерго-дисперсионного микроанализа в условиях минимального накопления заряда на образце, что было реализовано применением микроманипулятора в растровом электронном микроскопе. Такой анализ проводился для полимерных пленок композиций хитозан – полианионы, содержащих сульфогруппы (сульфоэтилцеллюлоза и λ -каррагинан). По профилям распределения элементов, характерным для каждого из слоев, была оценена толщина слоя полиэлектролитного комплекса. Достоверность полученных данных оценивалась с помощью моделирования процесса генерации рентгеновского излучения методом Монте-Карло.

Четвертая глава посвящена анализу структуры модельных пленок на основе хитозана как поликатиона и полианионов с карбоксильными и сульфо-группами. В ходе

проведенного исследования впервые методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции подтверждено и визуализировано наличие на контактной границе слоя полиэлектролитного комплекса в полислоистых композитах. Показано, что микроструктура и толщина слоя полиэлектролитного комплекса оказывает существенную роль на селективность диффузионной мембраны. Было выполнено исследование влияния процесса первапорации на структурные перестройки в композитах, выявлено размытие межслоевой границы (область ПЭК), что является, по-видимому, следствием набухания ПЭК слоя и примыкающих к нему слоев.

Исследована микроструктура полиэлектролитного комплекса в композитах хитозана и сульфоэтилцеллюлозы с разной степенью замещения гидроксильных групп. Определено соотношение ионогенных групп хитозана и сульфоэтилцеллюлозы, при котором формируется композит с наиболее однородной морфологией поверхности и бездефектным ПЭК слоем. Сравнительный анализ морфологии пленок на основе гиалуроновой кислоты и сульфоэтилцеллюлозы показал взаимосвязь структурных особенностей межслоевого ПЭК и химической природы связывающихся полимеров. Характерное для таких композитов образование более объемного слоя ПЭК связано со скоростью процесса его формирования.

Важная для поставленной задачи информация была получена диссертантом в результате рентгенофазового анализа композитов. Впервые было показано, что в процессе формирования полислоистого образца происходит частичная кристаллизация хитозана. Было выявлено присутствие двух модификаций кристаллического хитозана: гидратированной формы и безводной формы. Наиболее детально визуализировать слоевую организацию получаемого сложного композита удалось для мембран с композицией хитозан-сульфоэтилцеллюлоза. На основании дифракционных данных рентгеновского анализа была проведена оценка степени кристалличности слоя хитозана в композитах.

В пятой главе описаны результаты исследований композитных пленок, сформированных на полиамидоимидных подложках. Применение ПАИ подложек решает проблему механической прочности композитных мембран и позволяет их использовать в промышленных масштабах. В результате проведенного анализа показано влияние скин-слоя ПАИ подложки на степень упорядоченности композитной пленки. Показано, что при достижении критической толщины каждого из полимерных слоев композита происходит межслоевое расслоение по границе при образовании ПЭК, что определяется балансом сил объемного натяжения полимера и когезии слоев.

Проведенный рентгенофазовый анализ композитов на ПАИ подложках выявил отличие фазового состава композита от модельных пленок. Показано, что в композитах, формируемых на полиамидоимидных подложках, присутствует только фаза безводного хитозана.

В заключении работы диссертантом предложена модель распределения фаз полимеров в модельных пленках и пленках на ПАИ подложках и показана функция каждого слоя в мембране. Сделаны выводы о перспективах применения исследованных композитов в мембранной технологии.

По диссертации А.С. Орехова можно сделать следующие замечания:

1. В главе 3 нет четкой аргументации - почему для снятия заряда не использовались общепринятая для полимерных образцов методика низкого вакуума.
2. В третьей главе подробно описано изменение контраста на низковольтных РЭМ-изображениях модельной пленки хитозан/ альгиновая кислота при варьировании ускоряющего напряжения пучка. Хотелось бы увидеть изменяемость контраста на электронно-микроскопических изображениях и других пар полимеров.
3. Такое же замечание можно сделать и относительно рассмотрения получения структурной информации из распределения элементов поперек границы контактирующих слоев по данным рентгеновского энергодисперсионного анализа с применением для снятия заряда микроманипулятора, где в качестве примера рассмотрена только пара хитозан-сульфоэтилцеллюлоза.
4. В главе 5 отсутствует объяснение причин изменения степени кристалличности хитозана при формировании модельной пленки на ПАИ подложке.

Отмеченные недостатки не снижают высокой ценности работы, не влияют на общее впечатление о работе и на общую положительную оценку. Материал диссертации изложен последовательно, четко и лаконично. Рисунки, графики и таблицы хорошо иллюстрируют полученные автором результаты. Сформулированные краткие результаты в конце глав помогают в восприятии материала диссертации. Диссертация представляет собой цельную, завершенную научно-исследовательскую работу по актуальной тематике и обладает существенной практической значимостью.

По теме диссертационной работы опубликовано 8 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в список, рекомендованный ВАК: «Кристаллография», «Cellulose», «Carbohydrate polymers» и «Molecules». Результаты представлены на 16 различных национальных и международных конференциях.

Диссертационная работа Орехова А.С. может быть отнесена к научно-квалификационной работе, в которой содержится решение актуальных задач, имеющих фундаментальное и практическое применение. Рассматриваемая диссертационная работа является законченным исследованием и полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным согласно разделу 2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации, а ее автор, Орехов Антон Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 - кристаллография, физика кристаллов по п.12.

Доклад и отзыв по диссертационной работе Орехова А.С. «Структурные аспекты формирования полиэлектролитного комплекса в мультислойных композитах на основе природных полисахаридов» заслушаны и обсуждены на заседании семинара кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова 2 сентября 2019 года (протокол №1).

Отзыв составил:

Зав. кафедрой физики твердого тела
физического факультета
доктор физико-математических наук,
профессор
специальность 01.04.07



Илюшин А.С.



119991, Москва, Ленинские горы, Дом 1, строение 2, ГСП-1, МГУ им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет, e-mail: kfft@inbox.ru,
тел: 8 (495)939-23-87.