

Отзыв
официального оппонента на диссертационную работу
Кириллова Владислава Евгеньевича
«Функциональные полимерные композиционные материалы с
наноразмерными металлсодержащими наполнителями»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

В современном материаловедении ключевым вектором развития считается проектирование полимерных нанокомпозитов с возможностью точной настройки их рабочих параметров. Введение в полимерную матрицу наноразмерных металлических компонентов открывает путь к синтезу принципиально новых материалов с регулируемыми электрофизическими, магнитными и биоцидными показателями. Тем не менее, полноценное раскрытие потенциала подобных систем сталкивается с рядом технологических барьеров: сложностью обеспечения долговременной стабильности наполнителя, его высокой склонностью к агломерации, а также недостаточным пониманием взаимосвязи между внутренней архитектурой материала и его характеристиками. Исследование В.Е. Кириллова сфокусировано на преодолении именно этих препятствий, что определяет его высокую значимость как для развития теоретических основ науки о материалах, так и для решения конкретных инженерных задач.

Актуальность темы диссертационной работы

Диссертация посвящена решению фундаментальной и прикладной задачи – созданию полимерных композиционных материалов с наночастицами типа «ядро–оболочка», обладающих заданным комплексом функциональных свойств (магнитных, электрофизических, биоцидных, механических). Решение проблем агрегации и окисления наночастиц, а также необходимость их эффективной стабилизации без использования токсичных восстановителей — одна из задач современных нанотехнологий. Автор предлагает одностадийный метод «класпол», который позволяет получать стабильные нанокомпозиты непосредственно в объёме или на поверхности полимерных матриц (ПЭНП, ПЭВП, УПТФЭ).

Особую актуальность работе придаёт направленность на создание antimicrobial полипропиленовых волокон для медицинского текстиля, что отвечает современным требованиям к материалам с пролонгированной биоцидной активностью и сниженным электрическим сопротивлением. Таким образом, тема диссертации является несомненно актуальной как в научном, так и в практическом отношении.

Новизна и практическая значимость проведенных исследований и полученных результатов

В диссертационной работе В.Е.Кириллова впервые синтезирован широкий спектр моно- и биметаллических наночастиц (Pd, Au, Ag, Mn, Ni, Fe, Co, Zn, Cu, FeMn, CoFe, CuAg) в полимерных матрицах одностадийным методом без дополнительных стабилизаторов. Экспериментально подтверждены сложные трёхслойные структуры для FeMn ($\alpha\text{-Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$) и CoFe ($\text{Co@Fe}_2\text{O}_3/\text{FeF}_2$) на поверхности ПТФЭ. Обнаружен и объяснён аномальный парамагнетизм наночастиц Au в ПЭНП (объёмное Au – диамагнетик), что связано с поверхностным орбитальным магнетизмом. Предложен новый физический (неионный) механизм биоцидного действия наночастиц Au, основанный на гиперполяризации клеточной стенки. Показано, что выбор полимерной матрицы является активным регулятором структуры и свойств наночастиц (в УПТФЭ образуются фторидные фазы, в ПЭНП – оксидные или металлические ядра).

Практическая значимость:

Разработаны технологичные методы модификации полипропиленовых волокон (введение в расплав, поверхностное нанесение покрытия). Получены нити с повышенной в 2,5 раза прочностью (до 1450 МПа), снижением поверхностного сопротивления с 10^{15} до 10^9 Ом и биоцидной активностью до 97% против *S. aureus*. Установлено, что добавка ПЭНП (до 7,5 мас. %) повышает степень кристалличности ПП с 0,590 до 0,745. Материалы могут быть рекомендованы для медицинской одежды, перевязочных средств, антистатических текстильных изделий.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Достоверность обеспечивается использованием комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов (ПЭМ, СЭМ, РФА, EXAFS/XANES, ЭПР, мессбауэровская спектроскопия, магнитометрия, ДСК, механические и биоцидные тесты). Соблюдением стандартных методик (ASTM E 2149 для биоцидных испытаний) и метрологической точностью измерений. Сопоставлением экспериментальных данных с теоретическими моделями и результатами других авторов. Воспроизводимостью синтеза и стабильностью свойств образцов. Научные положения, выносимые на защиту, обоснованы экспериментально и логически вытекают из результатов работы.

Апробация результатов исследования

Результаты работы представлены на 13 всероссийских и международных конференциях (XXIII–XXVII Научные конференции отдела полимеров и композиционных материалов «Полимеры», Менделеевский съезд (Сириус, 2024), «Текстильная химия» (Иваново, 2025), «SMARTEX–2025» и др.). Опубликовано 10 статей, из них 9 в журналах ВАК, 6 – в изданиях, индексируемых в Scopus и WoS. Публикации полностью отражают содержание диссертации.

Общая характеристика работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Общий объем работы составляет 181 страницу, включает 87 рисунков, 31 таблицу и 244 источника цитируемой литературы.

Во введении приведена информация, подтверждающая актуальность проводимой работы, указаны цель и задачи исследования, в также научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава (литературный обзор) охватывает классификацию, методы синтеза и стабилизации биметаллических наночастиц, особенности полимерных нанокомпозитов и способы модификации волокон. Обзор написан на хорошем уровне, критически осмыслен, позволяет обосновать цель и задачи работы.

Вторая глава подробно описывает исходные реагенты, методику синтеза («класпол», полиольный метод, экструзия) и весь комплекс физико-химических методов исследования (ПЭМ, СЭМ, РФА, EXAFS/XANES, ЭПР, мессбауэровская спектроскопия, вибрационная и SQUID-магнитометрия, LCR-метрия, ДСК, механические испытания, биоцидные тесты).

Третья глава содержит результаты, полученные в ходе синтеза и изучения созданных композиционных материалов на основе ПЭНП, ПЭВП и УПТФЭ с наночастицами содержащими Pd, Au, Ni, Mn, Fe, Co, Cu, Ag, ZnS. Установлено, что матрица определяет локализацию частиц: в полиэтилене – в объёме, в УПТФЭ – на поверхности. Синтезированные в работе наночастицы имеют структуру «ядро–оболочка»: металлическое ядро с оксидной или фторидной оболочкой. В биметаллических системах (FeMn, CoFe, CuAg) выявлено формирование сложных многослойных структур, зависящих от стехиометрии и природы матрицы.

В четвертой главе описаны электрофизические и магнитные свойства композиционных наноматериалов. Установлено, что введение наночастиц палладия снижает удельное сопротивление и повышает диэлектрическую проницаемость за счёт туннельных механизмов проводимости. Золотосодержащие композиты демонстрируют аномальный парамагнитный отклик, объяснённый поверхностным орбитальным магнетизмом наночастиц. Магнитное поведение марганец- и никельсодержащих систем зависит от прекурсора и матрицы: наблюдается ферромагнетизм при низких температурах или суперпарамагнетизм. Биметаллические частицы CoFe проявляют ферромагнитный гистерезис в широком температурном диапазоне.

В пятой главе продемонстрирована практическая реализация – модификация полипропиленовых волокон полученными нанокомпозитами. Представлены результаты исследования биоцидных свойств синтезированных композиционных материалов и данные по созданию комплексных полимерных волокон на основе полипропилена. Композиты с наночастицами Pd и Au эффективно подавляют рост *S. aureus* и *C. albicans* (до 97%). Для золота предложен механизм действия через

локальное электрическое поле без выделения ионов (механизм гиперполяризации). Описано, что примененная технология модификации полипропиленовых волокон композиционных материалов, состоящим из полиэтилена высокого давления и марганецсодержащих наночастиц позволяет повысить прочность волокон в 2,5 раза и снизить поверхностное сопротивление на 6 порядков, по сравнению с полипропиленовыми волокнами. Описан и второй подход, заключающийся в поверхностной модификации полипропиленовых волокон композициями на основе ультрадисперсного политетрафторэтилена и наночастиц сульфида цинка, показано, что такой подход позволяет устранять дефекты исходных волокон, что приводит к повышению модуля упругости комплексного волокна на 17%, а также придает бактериостатические свойства волокнам из-за наличия наночастиц. Установлены корреляции «структура–свойства», позволяющие прогнозировать характеристики материалов для медицинского текстиля и специальных изделий.

Таким образом, автором успешно реализован одностадийный синтез наночастиц различных металлов и биметаллических систем непосредственно в объеме или на поверхности полимерных матриц без использования дополнительных стабилизаторов. Впервые экспериментально подтверждена трехслойная модель строения биметаллических частиц FeMn, а также модели «ядро–оболочка» для систем Ni и CoFe на поверхности ПТФЭ. Установлено критическое влияние типа полимерной матрицы на размер, фазовый состав и магнитное поведение наночастиц. Особый научный интерес представляют выявленные эффекты: образование поверхностных и объемных парамагнитных центров в наночастицах Pd и проявление поверхностного орбитального магнетизма в золотосодержащих композиционных материалах.

По работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. Не совсем понятно, чем обусловлен выбор именно полиэтиленовой и политетрафторэтиленовой матриц. Эти полимеры имеют различную структуру цепи. К сожалению, автор не анализирует влияние структуры цепи на структуру наноматериала, например, химическую реакционную способность. Также в диссертации не приведены молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение исследуемых полимеров. В то же время эти характеристики могут существенно влиять на конечные свойства материала.

2. Отсутствует сравнение с мировыми аналогами. Не приведено количественное сравнение полученных магнитных, электрофизических и биоцидных характеристик с лучшими зарубежными аналогами (например, по коэрцитивной силе, уровню поглощения ЭМИ, минимальной подавляющей концентрации).

3. Неполнота данных по стабильности. Нет сведений о долговременной стабильности свойств (хранение, циклические нагрузки, вымывание наночастиц при стирке), что критично для медицинского текстиля.

4. При описании размеров наночастиц (например, 10–20 нм для марганца в УПТФЭ или ~50 нм для золота) целесообразно привести средние значения, стандартные отклонения и количество проанализированных частиц для повышения статистической значимости микроскопических данных.

5. Утверждается, что метод «класпол» подходит для широкого круга металлов и полимеров, но в работе использованы преимущественно ПЭНП, ПЭВП, ПП и УПТФЭ. Нет примеров с биоразлагаемыми или гидрофильными полимерами, что сужает заявленную универсальность.

6. Вывод о возрастании диэлектрической проницаемости с увеличением концентрации неорганических наночастиц, а значит и объемной фракции неорганической фазы является тривиальным; какой моделью приближения эффективной среды описывается данная зависимость, например, Максвелла – Гарнетта или Бруггемана?

7. Недостаточное обсуждение физических механизмов. Например, для композитов с Pd наблюдается снижение удельной магнитной восприимчивости с ростом концентрации — не объяснено более детально, почему это не связано с ферромагнитными примесями. Механизм упрочнения волокон при введении ПЭНП+Mn описан через повышение кристалличности, но нет данных о микроструктуре (фибриллы, ориентация) методом малоуглового рассеяния.

8. В чём принципиальное отличие магнитных свойств наночастиц Ni, полученных из оксалата (суперпарамагнетизм), от частиц из других прекурсоров (ферромагнетизм)? Связано ли это с размером, фазовым составом или характером оболочки?

9. В разделе 4.5 для никельсодержащих композитов из оксалата обнаружено расхождение температур блокировки (240 К по ZFC/FC и ~550 К по FC в поле 10 кЭ). Причина не объяснена.

10. Каким образом удалось достичь снижения поверхностного сопротивления нитей с 10^{15} до 10^9 Ом при содержании Mn всего 0,35 мас.%, если по данным микроскопии проводящий кластер не формируется? Туннельный механизм предполагает малые расстояния между частицами – каково среднее расстояние между ними?

11. Предложенный неионный механизм для Au предполагает гиперполяризацию клеточной стенки. Можно ли это подтвердить экспериментально (например, измерением мембранного потенциала или использованием мутантных штаммов с изменённым пептидогликаном)?

Указанные замечания носят рекомендательный характер, не снижают научной ценности и достоверности полученных результатов. Выводы диссертационной

работы представляются обоснованными, а достоверность результатов работы сомнения не вызывает. Все поставленные автором цели и задачи решены в полном объеме.

Заключение. Диссертационная работа Кириллова Владислава Евгеньевича «Функциональные полимерные композиционные материалы с наноразмерными металлсодержащими наполнителями» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые, научно обоснованные решения по синтезу, структурной характеристике и функционализации полимерных нанокомпозитов и волокнистых материалов. Работа соответствует пункту 9 паспорта научной специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения», отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент:

доктор химических наук (1.4.7 - Высокомолекулярные соединения.), главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук



Шевченко Виталий Георгиевич

117393 Москва, ул. Профсоюзная, д. 70,
Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, лаборатория структуры полимеров
тел.: +7(495) 332-5881, e-mail: shev@ispm.ru

Подпись д.х.н. Шевченко Виталия Георгиевича заверяю
Ученый секретарь ИСПМ РАН,

к.х.н.

25 мая 2026 года.



Гетманова Е.В.