

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

д.ф.–м.н., профессора ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова»

Лобышева Валентина Ивановича

на диссертационную работу Козлова Валерия Анатольевича

«Разработка экспериментальной установки и методик исследования изотопических эффектов при набухании протонообменной мембраны в смесях H_2O – D_2O на основе фотолюминесцентной и инфракрасной Фурье - спектроскопии», представленную на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук по специальности 01.04.01– «Приборы и методы экспериментальной физики».

Диссертационная работа посвящена разработке неразрушающих спектрометрических методик исследования взаимодействия твердых полимерных матриц с жидкими средами и получению новых фундаментальных знаний о физико-химических свойствах протонообменных мембран «Нафион» путем анализа изотопных эффектов в спектральных характеристиках, возникающих при набухании мембран в воде с различным содержанием дейтерия. Использование изотопных эффектов дейтерия, возникающих при набухании протонообменной мембраны в воде с различным содержанием дейтерия, позволяет выяснить характер взаимодействия воды с полимером на разных стадиях набухания. Особая ценность данной работы заключается в том, что впервые исследовано набухание Нафиона в воде, содержащей практически весь возможный диапазон концентраций дейтерия: 3 – 10^6 ppm. Изучение закономерностей, проявляющихся при набухании Нафиона в обычной и дейтерированной воде, имеет фундаментальное значение для понимания ряда физико-химических процессов в ионообменных полимерах с ионной селективностью. Актуальность изучения свойств Нафиона обусловлена перспективностью его применения в технологии низкотемпературной водородной энергетики, например, для улучшения эксплуатационных свойств водородных топливных элементов, а

разработанная аппаратура может дать новую ценную информацию о свойствах поверхности клеток и других многочисленных поверхностей раздела в биофизических и медицинских исследованиях.

Сформулированные в диссертации научные положения и выводы являются **новыми** и представляются достаточно обоснованными. Автором изучены и проанализированы известные в литературе теоретические модели набухания Нафiona, экспериментальные методики исследования систем с поверхностью раздела фаз полимер-вода, уделено особое внимание вопросам использования люминесцентной спектроскопии для изучения процессов на границе полимерных мембран.

Диссертационная работа изложена на 102 страницах, состоит из введения, трех глав, заключения и выводов. Список литературы содержит 96 наименований. Во **введении** обоснована актуальность темы исследований. В **первой главе** описаны свойства Нафiona и проанализировано современное состояние исследований в этой области. Особое внимание уделено, так называемой EZ зоне. Дан критический анализ интерпретации имеющихся экспериментальных данных. Во **второй главе** подробно описан лабораторный макет установки для исследования набухания протонообменных мембран методом флуоресцентной спектроскопии. Первый протокол измерений позволяет проводить неразрушающие исследования кинетики набухания полимерной мембраны в зависимости от содержания дейтерия в воде, второй – определять размер приповерхностного слоя на границе Нафion-вода, внутри которого формируется специфическая коллоидная фаза, образованная полимерными волокнами, «проросшими» в объем жидкости. Линейный размер этой фазы был определен при разном содержания дейтерия в воде. В **третьей главе** процесс набухания полимерной мембраны в воде с различным изотопным составом описан на основе данных, полученных с использованием другого спектрального метода – инфракрасной Фурье-спектроскопии. В

заклучении сформулированы основные результаты диссертационной работы и выводы.

Достоверность полученных в диссертации экспериментальных данных обеспечивается использованием современных лазерных систем и методик проведения экспериментов. Кроме того, корреляция результатов, полученных в независимых экспериментах для УФ и ИК диапазонов, подтверждает достоверность и обоснованность этих результатов.

В качестве наиболее важных новых научных результатов, полученных диссертантом, следует отметить:

- создана установка фотолюминесцентной спектроскопии, позволяющая провести измерения профиля оптических характеристик приповерхностного слоя в жидкости, позволившая изучать изотопные эффекты в широком диапазоне концентраций дейтерия в воде;
- фотолюминесценция Нафиона при облучении в ближнем УФ-диапазоне обусловлена наличием концевых сульфогрупп на полимерных частицах, а интенсивность люминесценции в спектральном максимуме пропорциональна объемной плотности таких частиц;
- при набухании Нафиона происходит "прорастание" полимерных цепей в объем жидкости без полного отрыва полимерных частиц от мембраны. Эффект "прорастания" зависит от содержанием дейтерия и проявляется в наибольшей степени при $10^2 < C < 10^3$ ppm. Подтверждением этого эффекта служит наличие локального минимума коэффициента пропускания Нафиона в ИК диапазоне на длине волны $\lambda = 1,92$ мкм в этой же области концентрации дейтерия;
- обнаружен новый диффузионный режим, при котором происходит изотопное замещение молекул связанной воды, находящейся в замкнутых нанометровых полостях в мембране Нафиона. Коэффициент диффузии для такого режима, равен $6 \cdot 10^{-11}$ см²/сек.

Основные результаты диссертации опубликованы в восьми рецензируемых печатных работах, они неоднократно обсуждались на

всероссийских и международных конференциях и получили одобрение ведущих специалистов.

Практическая значимость результатов заключается в применимости созданной экспериментальной установки и реализованного комплекса методик для изучения широкого класса систем на основе полимерных мембран в жидкостях, поверхностных слоев стенок кровеносных сосудов и других тканей живых организмов. Полученные в диссертации результаты могут быть использованы в многих отраслях науки и технологии: водородной энергетике, разнообразных мембранных технологиях, биофизических исследованиях поверхностей раздела.

Обращаю внимание на некоторые замечания:

- в работе не менее десятка опечаток, несогласованных предложений;
- приведены спектры флюоресценции Нафiona, хондроитинсульфата и гепарина, содержащих сульфогруппы, но не приведен спектр полимерной основы Нафiona - тефлона, не содержащего сульфогруппу, дано лишь утверждение отсутствия у него люминесценции в исследуемом спектральном диапазоне;
- не указан характер приведенных погрешностей (среднеквадратичное отклонение или границы уровня значимости);
- отсутствует обсуждение физических механизмов полученных сложных зависимостей изотопных эффектов, в частности экстремума «прорастания» в области концентраций дейтерия $10^2 - 10^3$ ppm.

Указанные замечания имеют технический характер, а последнее из них носит характер пожелания на будущие исследования и не меняют общего хорошего впечатления от проделанной работы. Представленная диссертация является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором самостоятельно на высоком научном уровне. Работа написана ясно, достаточно легко читается, аккуратно оформлена. Приятно отметить, что не только о работе в целом, но и в отдельных главах сделаны четкие выводы.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Считаю, что проведенные исследования и полученные в диссертационной работе результаты в полной мере отвечают требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук по специальности 01.04.01 — «Приборы и методы экспериментальной физики», а ее автор Козлов Валерий Анатольевич безусловно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико–математических наук.

Как официальный оппонент диссертационной работы я, Лобышев Валентин Иванович, согласен на обработку моих персональных данных.

Официальный оппонент

Профессор кафедры биофизики физического факультета
ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова»,
доктор физико–математических наук
по специальности 03.01.02 – «Биофизика»

Лобышев Валентин Иванович

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, с. 2,
Телефон: 8(495) 939-16-87, (495) 939-11-95. E-mail: lob@phys.msu.ru

Подпись Лобышева В.И. удостоверяю:
Декан физического факультета МГУ
профессор



Сысоев Николай Николаевич