

Отзыв официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук Молчанова Вячеслава Сергеевича на тему: "Адаптивные самособирающиеся сетчатые структуры из полимеров, поверхностно-активных веществ и частиц" по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Актуальность. Область исследований, посвященных самособирающимся в водной среде структурам на основе полимеров, агрегатов поверхностно-активных веществ (ПАВ) и частиц, придающих растворам вязкие и упругие свойства, является безусловно актуальной и востребованной в современных практических приложениях. Сетчатые структуры, изучаемые в диссертации, сформированы за счет нековалентных взаимодействий (гидрофобных, электростатических, магнитных и т.д.). В результате этого структуры в водной среде могут перестраиваться за счет различных стимулов: температура, механическая деформация, pH и т.д. В случае сеток из полимеров или частиц используются нековалентные сшивки, а в случае агрегатов ПАВ как сшивки, так и сами субцепи образованы за счет нековалентных взаимодействий, поэтому системы обладают высоковосприимчивыми свойствами. По реологическим свойствам исследуемые в диссертации структуры относятся к вязкоупругим растворам, которые обладают высокой вязкостью при течении и упругим откликом при гармоническом механическом воздействии, и вязкопластичным жидкостям, которые при воздействиях ниже критического напряжения проявляют упругий отклик, а при превышении этого значения переходят в состояние вязкой жидкости. Важно отметить, что после механического воздействия все образцы восстанавливают исходную структуру и свойства.

Разработанные структуры из биосовместимого полисахарида альгината натрия и природных нанотрубок глины перспективны в качестве чернил для

экструзионной 3D печати. Создание гелей, которые могут быть экструдированы на поверхность, на основе экологических компонентов является важной задачей для развития 3D печати и перехода к материалам, безопасным для окружающей среды. Полученные восприимчивые вязкоупругие жидкости на основе ассоциирующих полимеров, червеобразных мицелл ПАВ и частиц различной природы перспективны для технологий повышения нефтеотдачи современных нефтяных месторождений. Полученные структуры могут быть использованы, например, для создания вязкоупругих жидкостей для гидроразрыва пласта. Перфорированные везикулы, изученные в последней главе диссертации перспективны в качестве наноконтейнеров для направленной доставки веществ.

Стоит отметить, что полученные в диссертации структуры и мягкие материалы являются новыми или малоизученными. Их исследование является важным для установления закономерностей взаимодействия ассоциирующих полимеров, агрегатов ПАВ и коллоидных частиц в водной среде, и создания самособирающихся структур на их основе, поэтому тема диссертации является важной с фундаментальной точки зрения.

Таким образом, тема диссертации соответствует актуальным научным тенденциям и имеет важное фундаментальное и практическое значение.

Общая характеристика основного содержания. Диссертация посвящена вопросам самоорганизации в водной среде синтетических и природных макромолекул, молекул ПАВ, неорганических частиц (магнетита и глины) и органических полимерных частиц хитина. Работа изложена на 327 страницах, включает 178 рисунков и 22 таблицы. Она включает введение, основную часть из шести глав, заключение, список сокращений и обозначений и список литературы из 448 наименований.

Во **введении** указаны актуальность, степень разработанности, цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимости, методология, положения, выносимые на защиту и апробация результатов.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертации. В нем достаточно подробно описано современное состояние исследований нанокомпозитных гелей на основе полисахаридов с перестраиваемыми матрицами и их использование в качестве чернил для экструзионной 3D печати. Другая часть обзора посвящена сетчатым структурам из ассоциирующих полимеров, образующих межмолекулярные гидрофобные домены. Описаны условия получения полимероподобных агрегатов ПАВ - червеобразных мицелл различной структуры. Показано, что растворы червеобразных мицелл ПАВ обладают вязкоупругими свойствами, а их описание и изучение таких структур основывается на подходах, разработанных для растворов полимеров. Описаны закономерности взаимодействия червеобразных мицелл с полимерами и коллоидными частицами. В работе отмечены основные тенденции развития фундаментальных исследований по теме диссертации и направления, перспективные для практических приложений.

Во второй главе представлены используемые в работе вещества, описаны методики синтеза, охарактеризованы частицы, указаны методы исследования структуры и свойств образцов и характеристики используемого оборудования.

В главах 3-6 представлены результаты исследований и их анализ. Каждая глава начинается с введения, в котором сформулирована постановка задачи, а заканчивается глава заключением, где выделены ключевые результаты и их значимость.

Третью главу можно разделить на 2 части. В первой части разработаны гидрогели с пределом текучести из цепей полисахарида

альгината натрия и нанотрубок глины галлуазита. Показано, что при увеличении количества макромолекул полисахарида выше концентрации полуразбавленных растворов с зацепами и количества нанотрубок глины выше концентрации перколяции образуются стабильные гели с высокими значениями предела текучести и модуля упругости. Выявлены закономерности изменения реологических свойств при варьировании состава гелей и обнаружена ведущая роль жесткой сетки нанотрубок для получения высоких механических свойств и мягкой сетки полисахарида для стабилизации сетчатой структуры, образованной без добавления сшивателя. Во второй части главы в гели добавлен сшиватель – ионы кальция. Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей выявлено образование зон ионотропного латерального сшивания полимерных цепей. Показано, что нековалентные сшивки между полимерами и нанотрубками обеспечивают образование стабильной сетчатой структуры, которая переходит в состояние течения при механических напряжениях выше предела текучести и быстро восстанавливается после снятия нагрузки.

Кроме исследования реологических свойств, взаимодействия компонентов и структуры образцов полученные гели были использованы для печати изделий на 3D принтере с высоким разрешением. Таким образом, было показано, что на основе перколяционной сетки нанотрубок и сетки переплетенных цепей альгината натрия без сшивателя или при небольшой концентрации сшивателя формируются гидрогели, свойства которых делают их перспективными для экструзионной 3D печати.

В четвертой главе представлено исследование восприимчивых вязкоупругих растворов гидрофобно модифицированных терполимеров и червеобразных мицелл анионного ПАВ олеата калия. Терполимеры были синтезированы свободной радикальной мицеллярной сополимеризацией акриламида, акрилата натрия и н-додецилакриламида. Показано, что

небольшое количество боковых гидрофобных звеньев терполимера обеспечивают образование совместной сетки с одноименно заряженными червеобразными мицеллами ПАВ. Этот результат отличается от большинства работ в литературе, где добавления полимера в раствор червеобразных мицелл приводило к разрушению последних за счет сильных гидрофобных или электростатических взаимодействий. Выявлен синергетический эффект объединения полимерных цепей и червеобразных мицелл в одной сетке, который выражается в увеличении вязкости при нулевой скорости сдвига на 3-5 порядков и модуля упругости при гармонических воздействиях на 1-2 порядка. Роль гидрофобных групп полимера была показана при изучении сеток с терполимерами близкого строения и молекулярной массы, но с разным количеством гидрофобных групп. Впервые было показано методом малоуглового рассеяния нейтронов, что при добавлении гидрофобно модифицированного терполимера структура червеобразных мицелл сохраняется. Обнаружено, что сетки терполимера и червеобразных мицелл восприимчивы к температуре подобно червеобразным мицеллам ПАВ, так как их длина в соответствии с теоретическими предсказаниями и полученным экспериментальным данным уменьшается при нагревании. При помощи методов криоэлектронной микроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов впервые показано превращение червеобразных мицелл в капли микроэмульсии при добавлении углеводов в раствор. Показано, что разрушение сетки червеобразных мицелл в отсутствие и в присутствии гидрофобно модифицированного терполимера приводит к превращению вязкоупругой сетки в низковязкую ньютоновскую жидкость с вязкостью воды.

В пятой главе представлены результаты исследования нанокомпозитных мягких сеток полимероподобных червеобразных мицелл на основе ПАВ или их смесей и частиц: магнетита, глины галлуазита

(нанотрубки) и бентонита (нанопластины), и стержнеобразных нанокристаллов α -хитина.

Показано, что частицы магнетита, нанотрубки и нанопластины глины могут быть встроены в сетку переплетенных червеобразных мицелл ПАВ в качестве физических сшивок. Для каждого типа части были подобраны условия формирования устойчивых сеток с червеобразными мицеллами ПАВ. Методами криоэлектронной микроскопии «замораживание-скалывание» и криоэлектронной просвечивающей микроскопии достоверно показано, что червеобразные мицеллы торцевыми частями прикрепляются к слою ПАВ на поверхности частиц. Образование слоя ПАВ на частицах подтверждено результатами термогравиметрии и просвечивающей электронной микроскопии.

На основе частиц магнетита и червеобразных мицелл ПАВ впервые созданы магнитореологические жидкости нового типа. В однородном поле намагниченные частицы выстраиваются вдоль силовых линий, что препятствует течению жидкости, как и в случае классических магнитореологических жидкостей. Но при этом полученные сетки обладают полезным свойством стабилизации относительно крупных частиц магнетита подобно полимерным сеткам. К тому же высокий реологический отклик (переход к вязкопластичной жидкости с пределом текучести и высоким модулем упругости) обеспечивается способностью мицелл обратимо разрываться и перестраиваться. Поэтому сетка червеобразных мицелл не препятствует перестроению частиц и формированию цепочечных структур в поле.

В сетках с нанотрубками глины впервые было показано, что при увеличении количества адсорбированного ПАВ на поверхности частиц растут вязкоупругие параметры сетки. Это указывает на важную роль слоя ПАВ в образовании сшивок с червеобразными мицеллами. В случае

нанопластин глины обнаружено, что добавление частиц может увеличивать вязкость и время релаксации не только линейных, но и разветвленных мицелл. Это решает проблему падения вязкости при разветвлении мицелл, которые образуются при относительно больших концентрациях ПАВ или достаточно сильном экранировании отталкивания на поверхности мицелл.

В последней части данной главы впервые созданы и изучены двойные сетки червеобразных мицелл и наностержней хитина. Работы, посвященные сеткам червеобразных мицелл с полимерными частицами, появились только в последние несколько лет, но оставалось не изученным взаимодействие компонентов. В диссертации однозначно достоверно показано методом криоэлектронной томографии, что полимерные частицы и червеобразные мицеллы образуют новый тип физической сшивки. Значительная часть мицеллы латерально прикрепляется к поверхности частицы. Отмечено, что молекулы одноименно заряженного ПАВ на частицах не адсорбируются, но адсорбируются ионы гидротропной соли, которые могут участвовать в образовании сшивок нового типа.

В **шестой главе** представлено два типа сетчатых структур, сформированных молекулами ПАВ, но свойства которых аналогичны свойствам полимерных сеток или растворов.

Первый тип сетчатых структур выделяется тем, что образован червеобразными мицеллами, которые, в отличие от большинства таких мицелл, имеют большое время между последовательными обратимыми разрывами — время жизни. Обладая огромной длиной в несколько микрометров, они образуют сетку топологических зацеплений. Время релаксации таких цепей в сетке зацеплений настолько длинное, что реологические свойства при гармонических воздействиях подобны свойствам полимерных гелей. Особенность этой части работы в том, что Молчанов В.С. впервые показал возможность образования таких мицелл с большим

временем жизни на основе оптимального соотношения смеси дешевых ПАВ с относительно короткими гидрофобными группами. Ранее подобные сетки были получены на основе труднодоступных ПАВ с длинными гидрофобными группами, что обеспечивало сильное притяжение между молекулами.

В последней части представлены результаты, которые безусловно заслуживают большого внимания. Предложена новая модель формирования перфорированных везикул на основе трехмерной визуализации, полученной криоэлектронной томографией. Поверхности везикулы образована короткими цилиндрическими мицеллами, соединенными тройными точками сшивки подобных точек ветвления. Обнаружить такие структуры удалось при использовании оригинального подхода к изменению структуры путем изменения соотношения между цвиттерионным и незаряженным ПАВ близкой структуры. Такие исследования не имеют аналогов в литературе. Это позволило впервые наблюдать постепенное преобразование насыщенной сетки в перфорированные везикулы. Выявлена аналогия между уменьшением объема насыщенной сетки и полимерного геля при увеличении степени сшивки. Но в отличие от полимерной сетки в представленном случае степени сшивки варьировалась за счет управления нековалентными взаимодействиями между молекулами ПАВ.

В заключении представлены основные итоги, перспективы развития темы, рекомендации по использованию и выводы.

Обоснованность и достоверность положений, выносимых на защиту и выводов. Полученные закономерности и сформулированные модели взаимодействия обоснованы структурными исследованиями. Так как самособирающиеся структуры обладают высокой чувствительностью к составу среды, в которой формируются, это сильно ограничивает набор методов для их исследования. Более того сложность и комплексность представленных структур, накладывает дополнительные ограничения на

возможность их изучения. В этом плане стоит выделить широкое применение в диссертации различных методов криогенной электронной микроскопии. Быстрая заморозка образца позволяет визуализировать самособирающиеся в водной среде структуры. Использование метода криоэлектронной томографии для получения трехмерных изображений позволило получить уникальные новые знания и значительно повысило достоверность положений и выводов диссертации. Обоснованность и достоверность подкреплена согласованностью экспериментальных результатов с теоретическими работами и работами по компьютерному моделированию.

Новизна, научная и практическая значимость. Представленные исследования характеризуются новизной и оригинальностью. В третьей главе стоит выделить подход к созданию гелей с пределом текучести, в котором формирование трехмерной структуры с высокими механическими свойствами происходит без участия традиционного для альгината натрия сшивателя – мультивалентных ионов. Такой подход может быть применен для создания гелей из жесткой перколяционной сетки частиц и мягкой сетки на основе полисахаридов. Практически важным результатом является то, что разработанные гели подходят для экструзионной 3D печати. В четвертой главе при помощи варьирования состава гидрофобно модифицированных терполимеров получена полноценная картина взаимодействия данного типа полимеров с червеобразными мицеллами ПАВ, закономерностей изменения вязкоупругих свойств совместных сеток, их восприимчивости к температуре и углеводородам. Это характеризует высокую научную значимость результатов. С практической точки зрения вязкоупругие свойства сеток при высоких температурах и восприимчивость к углеводородам делают их перспективными в качестве загустителей жидкостей для гидроразрыва пласта в нефтедобыче. В пятой главе каждая из сеток червеобразных мицелл с различными типами частиц получена впервые, а обнаруженные новые закономерности вносят значимый вклад в данную малоизученную область

самособирающихся сеток, в которых даже субцепи образованы нековалентными взаимодействиями. Полученные вязкоупругие жидкости обладают уникальными реологическими свойствами, благодаря чему могут быть использованы в магнитной дефектоскопии, в косметике и технологиях нефтедобычи. В шестой главе стоит выделить получение перфорированных везикул и насыщенных сеток при постепенном изменении состава раствора, что позволило найти аналогии между структурами и сформулировать новую модель для перфорированных везикул. Такие везикулы перспективны для использования в качестве наноконтейнеров для направленной доставки веществ.

Замечания. Диссертационная работа Молчанова В.С. представляет собой цельное и законченное научное исследование. Вместе с тем к работе имеются некоторые замечания и вопросы:

1) В третьей главе автор указывает, что получены гели альгината натрия и нанотрубок глины с подвижной матрицей, перспективны для экструзионной 3D печати. В чем преимущество использования нанотрубок как нанонаполнителя? Хотелось бы уточнить обладает ли данная матрица преимуществами, которые могут быть использованы для других применений?

2) В главе 4 показано, что персистентная длина червеобразных мицелланионного ПАВ олеата калия равна 14 нм. В главе 5 персистентная длина червеобразных мицелл катионного ПАВ цетилтриметиламмоний хлорида оказалась существенно выше и равной 41 нм. С чем это может быть связано?

3) В пятой главе для нанокомпозитных сеток червеобразных мицелл и магнитных частиц существует ли гистерезис реологических свойств после воздействия магнитного поля?

4) Магнитореологические жидкости на основе червеобразных мицелл и магнитных частиц, помещенные в однородное поле, обладают устойчивостью к нагреванию?

5) В шестой главе при создании перфорированных везикул используется смесь цвиттерионного и незаряженного ПАВ, где отталкивание между головками ПАВ контролируется их соотношением. Можно ли получить перфорированные везикулы при использовании растворов одного ПАВ при экранировании отталкивания между головками ПАВ путем увеличения количества соли?

Заключение. Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация Молчанова В.С. представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную и изложенную на высоком профессиональном научно-техническом уровне. Научные положения, выносимые на защиту, и выводы работы представляются хорошо обоснованными, их достоверность и новизна не вызывают сомнений. Тема диссертации актуальна, а результаты имеют важное фундаментальное и практическое значение. Результаты диссертации в полной мере отражены в указанных в автореферате 25 статьях (12 из Q1), опубликованных в журналах, входящих в базы данных Web of Science, Scopus и RSCI. Результаты диссертационного исследования были доложены Молчановым В.С. на крупных международных и российских конференциях, в том числе в виде приглашенных докладов. Опубликованные работы и автореферат достаточно полно отражают содержание диссертации.

Диссертация Молчанова В.С. на соискание ученой степени доктора наук, а также количество и уровень публикаций в полной мере удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. Высокомолекулярные

соединения (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным п.п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Молчанов Вячеслав Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

доктор физико-математических наук, профессор, заведующая лабораторией электронографии Института кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»,

Клечковская Вера Всеволодовна

01.12.2025

подпись

Контактные данные:

тел.: +7(499)135-35-00; e-mail: klechvv@crys.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 01.04.18 - Кристаллография, физика кристаллов

Адрес места работы: 119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 59, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», лаборатория электронографии, тел.: +7(499)135-35-00; e-mail: klechvv@crys.ras.ru

Подпись сотрудника Национального	исследовательского центра
«Курчатовский институт» (И	рафии им. А.В.Шубникова
РАН Курчатовского компле	ии и фотоники) д.ф.-м.н.
Клечковской В.В. удостоверяя	