

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 темы. Тема самособирающихся сетчатых структур в водной среде вызывает интерес современных исследователей во многом благодаря способности таких структур к обратимому перестроению под действием различных стимулов. Данная тема тесно связана с созданием современных «умных» материалов. Их особенность в том, что в формировании структур важную роль играют нековалентные взаимодействия. Изменение структуры сопровождается изменением реологических свойств, которые являются основой для практического применения. В диссертации объектами исследования являются тиксотропные гели, вязкоупругие и вязкопластичные жидкости, образованные за счет самосборки полимерных макромолекул, агрегатов поверхностно-активных веществ (ПАВ) и частиц различной природы, в том числе полимерных нанокристаллов.

Актуальность исследований в области мягких материалов на основе самособирающихся сетчатых структур обоснована их широким применением в современных практических приложениях. Активно развивается область разработки полимерных чернил для экструзионной 3D печати. В данной области требуются новые подходы к созданию тиксотропных гелей и необходимо переходить к биodeградируемым материалам для уменьшения загрязнения окружающей среды. В связи с увеличением потребности в добыче трудноизвлекаемой нефти необходимо решить задачу создания «умных» загустителей для современных технологий нефтедобычи на основе полимеров, ПАВ и частиц. В части вязкоупругих жидкостей, содержащих различные частицы, в том числе полимерные, широко используемые в

бытовой химии, средствах по уходу за телом и косметике, необходимо установить закономерности образования нанокомпозитных сеток на основе полимероподобных червеобразных мицелл ПАВ.

Таким образом, исследование самособирающихся сетчатых структур из синтетических и природных полимеров, ПАВ и частиц с новыми стимул-восприимчивыми реологическими свойствами наряду с разработкой на их основе мягких материалов, отвечающих современным технологическим вызовам, без сомнения, являются актуальными задачами как с научной, так и прикладной точек зрения.

Общая характеристика основного содержания диссертации.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и обозначений и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 327 страницы, включает 178 рисунков и 22 таблицы. Общее число цитируемых литературных источников составляет 448 наименований.

Введение содержит обязательные для диссертационной работы составные части, в которых описаны актуальность и степень разработанности тематики, цель и конкретные задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология исследований, положения, выносимые на защиту и апробация новых решений.

В первой главе представлен обзор литературных данных, касающихся исследований по теме диссертации. Обзор включает анализ публикаций, посвященных тиксотропным гелям на основе полисахаридов, перспективным для 3D печати. Описаны сетчатые структуры из ассоциирующих полимеров, сшитых гидрофобными доменами и их взаимодействие с червеобразными мицеллами ПАВ. Такие мицеллы являются полимероподобными агрегатами и описываются на основе подходов, разработанных для полимерных цепей. Их растворы могут обладать вязкоупругими свойствами подобными растворам полимеров, и в некоторых практических применениях они стали

заменять полимерные цепи, так как обладают высоко восприимчивыми свойствами. В литературном обзоре отмечено, что малоизученной областью, но в то же время актуальным, является создание нанокомпозитных сеток на основе червеобразных мицелл и наполнителей различной природы, в том числе полимерных нанокристаллов полисахаридов. В рассмотренных в обзоре научных направлениях выделен ряд открытых проблем, на решение которых направлена рецензируемая диссертационная работа.

Во второй главе описаны используемые в работе вещества и методы исследования структуры и физических свойств образцов. Стоит отметить, что все вещества детально охарактеризованы, а методы описаны достаточно подробно с учетом специфики исследуемых объектов.

В последующих четырех главах диссертации изложены результаты проведенных автором оригинальных исследований и их последовательный анализ.

Третья глава посвящена созданию и исследованию тиксотропных гелей на основе полисахарида альгината натрия и природных нанотрубок глины галлуазит. Показано, что вязкоупругий раствор полисахарида альгината натрия после смешивания с нанотрубками глины выше порога их перколяции переходит в состояние геля, имеющего предел текучести. По данным ТГА, ДРС и ИК-спектроскопии показана адсорбция полимерных цепей на поверхности нанотрубок. Трехмерная структура перколяционных кластеров исследуемых нанотрубок впервые была визуализирована методом криоэлектронной томографии. Определены закономерности изменения реологических характеристик тиксотропных гелей, которые требуются для экструзионной 3D печати. Выявлена ключевая роль жесткой сетки нанотрубок при достижении высоких значений предела текучести гелей.

Также были получены гели на основе альгината натрия и нанотрубок глины при добавлении сшивателя. Было понято, что для их использования в 3D печати, необходимо найти баланс между жесткой сеткой нанотрубок и

содержанием ионов кальция. Методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения впервые было установлено, что в областях контакта соседних макромолекул и ионов кальция образуются утолщения, которые указывают на образование кооперативных физических связей, которые обеспечивают тиксотропные свойства и прочность формирующихся гелей.

Четвертая глава посвящена исследованию вязкоупругих свойств сеток гидрофобно модифицированных полимеров в присутствии червеобразных мицелл ПАВ, а также анализу их восприимчивости к температуре и углеводородам. Впервые были получены и изучены совместные сетки червеобразных мицелл анионного ПАВ и терполимеров (ГМ ПАА), макромолекулы которых состоят из трех типов звеньев: незаряженных гидрофильных звеньев акриламида, заряженных гидрофильных звеньев акрилата натрия и небольшого числа гидрофобных звеньев н-додецилакриламида. Показано, что гидрофобные боковые звенья ГМ ПАА, образующие в водной среде гидрофобные домены, в присутствии червеобразных мицелл взаимодействуют преимущественно с мицеллами, а не друг с другом. Чтобы установить роль гидрофобных боковых групп были исследованы сетки мицелл с ГМ ПАА близкого строения, отличающиеся лишь количеством гидрофобных групп. Для растворов червеобразных мицелл без полимеров была выявлена ограниченность значений вязкости, связанная с их ветвлением, что хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями. Впервые показано, что добавление ГМ ПАА в раствор червеобразных мицелл позволяет получить физические сетки, вязкость которых выше на порядки, чем максимальное значение вязкости для растворов мицелл без присутствия полимера. Показано, что при введении углеводорода в сетку ГМ ПАА и червеобразных мицелл раствор теряет вязкоупругие свойства и переходит в состояние низковязкой ньютоновской жидкости. Методом малоуглового рассеяния нейтронов с использованием

вариации контраста впервые было подтверждено, что в этом случае червеобразные мицеллы превращаются в капли микроэмульсии, окруженные молекулами ПАВ.

В пятой главе изучается новый класс нанокомпозитных сеток на основе полимероподобных мицелл ПАВ и наночастиц различной природы. Молекулы ПАВ в воде могут образовать полимероподобные червеобразные мицеллы. Однако, в отличие от полимерных цепей, связи между молекулярными группами в мицеллах образуются за счет относительно слабых нековалентных взаимодействий. Вследствие этого, введение новых веществ в такую сетку может значительно влиять на ее структуру и реологические свойства.

В данной главе впервые получены и изучены сетки червеобразных мицелл, в которых в качестве мультифункциональных физических сшивок выступают магнитные частицы. Сшивки впервые были визуализированы методом электронной микроскопии «замораживания-скалывания». Полученные изображения однозначно подтвердили образование сшивок между червеобразными мицеллами и частицами, которые объясняют увеличение вязкости, модуля упругости и времени релаксации таких сеток. Подтверждена предложенная в литературе модель, согласно которой сшивки возникают путем присоединения торцевой части мицеллы к поверхности частиц, обработанной слоем ПАВ. Созданные в диссертации сетки на основе сетки червеобразных мицелл ПАВ и магнитных частиц принадлежат новому виду магнитореологических жидкостей.

Впервые реализованы и изучены сетки червеобразных мицелл и алюмосиликатных наночастиц глины – бентонита (нанопластины) и галлуазита (нанотрубки). Концентрации частиц обоих типов частиц лежали намного ниже порога перколяции. При помощи криоэлектронной микроскопии в работе было обнаружено, что возникающие физические сшивки аналогичны тем, что возникли с магнитными частицами. Для

изучения влияния адсорбции противоположно заряженного ПАВ на свойства сетки с мицеллами автор использовал методику варьирования заряда поверхности нанотрубок путем изменения рН раствора. В результате за счет увеличения количества адсорбированного ПАВ впервые был обнаружен эффект значительного (на порядок) увеличения вязкости совместных сеток. Стоит отметить обнаруженную в работе оригинальное двухэтапное уменьшение вязкости со скоростью сдвига – наличие двух плато и двух степенных наклонов. Было показано, что такое поведение вязкости объясняется поэтапным выстраиванием нанотрубок и мицелл вдоль направления течения. В случае добавления нанопластин глины в сетку червеобразных мицелл наибольший рост вязкости был обнаружен при возникновении разветвленных мицелл ПАВ. Наличие разветвлений было доказано методом криоэлектронной микроскопии и из реологических данных.

В этой же главе впервые были получены двойные сетки червеобразных мицелл ПАВ и органических полимерных наночастиц – стержнеобразных нанокристаллов хитина. Методами криоэлектронной микроскопии и криоэлектронной томографии детально проанализирована трехмерная структура таких сеток. В результате автору диссертации удалось обнаружить, что рассматриваемые наностержни формируют фибриллоподобные агрегаты длиной более микрометра, а перколяционная сетка твердых включений сосуществует с сеткой переплетенных червеобразных мицелл. Также методом криоэлектронной томографии впервые была визуализирована трехмерная картина области физических сшивок между ПАВ и нанокристаллами хитина. Также выявлена адсорбция значительного прямолинейного участка мицеллы к поверхности нанокристалла. Такой тип физических сшивок был обнаружен впервые и ранее не был теоретически предсказан. Также обнаружено, что при нагревании таких двойных сеток наблюдается нетипичное увеличение их упругого отклика. Анализ данных

криоэлектронной томографии показал, что это вызвано ростом фибриллоподобных агрегатов хитина.

В шестой главе диссертации представлен ряд малоизученных сетчатых структур из ПАВ, свойства которых описываются в рамках подходов, принятых для полимерных сеток и растворов. Таким образом, в диссертации было показано, что известные в науке о полимерах закономерности могут быть использованы для описания более широкого класса объектов.

В частности, получены длинные червеобразные мицеллы с большим временем жизни, превышающим типичные значения для других подробных объектов на два порядка. Образование червеобразных мицелл с большим временем жизни было объяснено оптимальным соотношением концентрации используемых ПАВ и подтверждено анализом данных криоэлектронной микроскопии. Интересно, что такие мицеллы не успевают разорваться за время рептации, поэтому при гармоническом воздействии образованные сетки обладают таким же упругим откликом, как полимерный гель.

В работе исследованы и другие сетчатые структуры, сформированные из молекул ПАВ. Среди них – насыщенные сетки и перфорированные везикулы, которые не влияют на реологические свойства растворов. Морфология таких структур, их изменение и сосуществование в одном растворе исследовано впервые. Для структурных исследований был использован современный метод криоэлектронной томографии, позволяющий получить трехмерную картину структур, которую сложно было оценить из двумерных изображений криоэлектронной просвечивающей микроскопии. В результате было впервые обнаружено, что насыщенные сетки образованы гибкими цилиндрическими мицеллами, соединенными в трехмерную структуру тройными точками сшивки. Экспериментально обнаружено явление, напоминающее синерезис в полимерных гелях, т.е. уменьшение объема геля с вытеснением излишка растворителя. Также впервые обнаружено образование перфорированных

везикул, поверхность которых образована короткими цилиндрическими субцепями, соединенными тройными точками сшивки.

В *заключении* диссертации представлены основные итоги, перспективы развития разрабатываемой тематики, рекомендации по практическому использованию полученных материалов и выводы.

Обоснованность, достоверность положений и выводов. На основании анализа диссертационной работы можно заключить, что полученные в ней оригинальные результаты вполне обоснованы. Их достоверность обусловлена большим количеством взаимосвязанных экспериментальных результатов, полученных независимыми методами, а также согласованностью с теоретическими работами. Использование разнообразных экспериментальных подходов – методов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, малоуглового рассеяния нейтронов с вариацией контраста, криоэлектронной микроскопии «замораживание-скалывание», криоэлектронной просвечивающей микроскопии и криоэлектронной томографии позволили однозначно визуализировать структурные изменения и на этом основании прийти к достоверным выводам о наблюдаемых явлениях.

Новизна, научная и практическая значимость диссертации. При создании новых сетчатых структур на основе полимеров, ПАВ и наночастиц были разработаны оригинальные экспериментальные методики и получено немало новых результатов. Среди них можно бы выделить следующие наиболее важные достижения диссертанта: (1) Разработан подход для создания тиксотропных гелей из полисахарида и нанотрубок глины не требующий добавления сшивателя. Полученные результаты имеют высокий практический потенциал для создания экологически чистых полимерных гелей применительно к экструзионной 3D печати. (2) В работе впервые получены сетки гидрофобно модифицированного терполимера и одноименно заряженных червеобразных мицелл ПАВ, которые резко меняют свою

структуру при добавлении углеводорода, сопровождаемой снижением вязкости. Эти результаты важны для фундаментального понимания взаимодействия водорастворимых полимеров с гидрофобными группами и червеобразными мицеллами ПАВ, а также для практического использования в нефтедобыче. (3) На примере композитных сеток червеобразных мицелл, неорганических и органических полимерных наночастиц получено несколько пионерских результатов, на основе которых созданы мягкие сетки, перспективные для нефтедобычи. (4) Впервые экспериментально обнаружено превращение насыщенных сеток в перфорированные везикулы. Эти системы имеют перспективы для направленной доставки веществ. Кроме того, обнаруженные в диссертации аналогии между структурами на основе ПАВ и полимерными системами является фундаментальным вкладом в новое научное и практическое направление создания и реализации адаптивных сетчатых структур.

Несмотря на высокий научный уровень представленной диссертационной работы, к ней возникают некоторые вопросы:

1) В третьей главе получены гели на основе полисахарида альгината натрия, образованные за счет формирования перколяционной сетки нанотрубок галлуазита без добавления традиционного сшивателя – мультивалентных ионов металлов. В чем преимущество такого способа создания гелей? Существуют ли ограничения на использование мультивалентных ионов для создания гелей альгината натрия?

2) В четвертой главе автор создал новые совместные сетки червеобразных мицелл и гидрофобно модифицированных терполимеров разного состава. Какие ключевые структурные параметры терполимеров необходимо принимать во внимание при создании совместных сеток с червеобразными мицеллами?

3) В шестой главе было показано, что при снижении отталкивания между гидрофильными группами мицелл смеси цвиттерионного и

незаряженного ПАВ образующиеся червеобразные мицеллы переходят в насыщенные сетки. Можно ли ожидать подобных эффектов в случае рассматриваемых в работе червеобразных мицелл анионных и катионных ПАВ?

4) Показано, что смеси цвиттерионного и анионного ПАВ могут формировать червеобразные мицеллы с большим временем жизни, что приводит к гелеподобному реологическому отклику с постоянным упругим модулем. В то же время, в четвертой главе автор отмечает, что время жизни снижается с ростом температуры. Возникает вопрос: можно ли осуществить переход от гелеподобного отклика к вязкоупругому при нагревании таких систем?

Заключение. Отмеченные замечания несколько не снижают общей положительной оценки диссертации Молчанова В.С., которая представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Результаты диссертационного исследования в полной мере отражены в 25 статьях (12 в Q1), опубликованных в журналах, входящих в базы данных RSCI, Web of Science и Scopus. Опубликованные работы и автореферат достаточно полно отражают содержание диссертации.

Диссертация Молчанова В.С. на соискание ученой степени доктора наук в полной мере удовлетворяет требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. 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,
главный научный сотрудник
Федерального исследовательского центра
химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

Патлажан Станислав Абрамович
01.12.2025

Контактные данные:

тел.: ; e-mail: :

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения (физ.-мат. науки)

Адрес места работы: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН (ФИЦ ХФ РАН),

тел.: +7(495)939-72-35; e-mail: sapat@chph.ras.ru

Подпись главного научного сотрудника Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, д.ф.-м.н. Патлажана С.А. удостоверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН, к.ф.-м.н.

Михал

01.12.2025