

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

Диссертационная работа Молчанова Вячеслава Сергеевича посвящена установлению фундаментальных закономерностей формирования полифункциональных систем на основе полимерных соединений, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и неорганических частиц, а также разработке адаптивных материалов на их основе.

Актуальность темы. Сочетание полиэлектролитных цепей, динамических мицеллярных структур и жестких наночастиц позволяет формировать новый тип функциональных материалов путем нековалентной модификации полимерной матрицы, придавая способность к обратимым структурным перестройкам под действием внешних стимулов, обеспечивая возможность направленно варьировать физико-химические и механические свойства в зависимости от поставленных задач. Такие материалы чрезвычайно актуальны и востребованы в современных технологиях, включая 3D-печать (мягкая робототехника, биопринтинг), интенсификацию добычи трудноизвлекаемой нефти, косметологию, разработку наноконтейнеров для доставки лекарственных веществ и др.

Общая характеристика основного содержания. Диссертация имеет классическую структуру, включающую введение, основную часть из шести глав, заключение, список сокращений и обозначений и библиографический список из 448 наименований. Работа изложена на 327 страницах, включает 178 рисунков и 22 таблицы.

Введение содержит информацию об актуальности, степени разработанности, цели и задачах исследования, научной новизне, теоретической и практической значимости, методологии, положениях, выносимых на защиту, и апробации результатов.

Первая глава представляет собой достаточно подробный обзор публикаций по теме диссертации. Описаны основные подходы для создания гидрогелей на основе полисахаридов и нанонаполнителей, обладающих реологическими свойствами, необходимыми для использования в качестве чернил для экструзионной 3D-печати. Указаны особенности самосборки сетчатых структур из ассоциирующих полимеров за счет гидрофобных взаимодействий. Представлены основные принципы создания червеобразных мицелл ПАВ, анализ

их поведения как «живых» полимерных цепей, разрывающихся и восстанавливающихся за характерное время жизни. Рассмотрены разработанные в литературе модели для описания структуры сеток, формируемых в полуразбавленных растворах. Обоснована научная и практическая значимость разработки совместных сеток червеобразных мицелл ПАВ с ассоциирующими полимерами и частицами различной природы и выделены перспективные направления исследований.

Во второй главе представлены объекты исследования, включая структурные формулы и основные свойства используемых полимеров, ПАВ и наночастиц. Описаны методы исследования и приборы.

В следующих главах (главы 3-6) представлены результаты оригинальных исследований. В начале глав сформулирована постановка задачи, а в конце выделены основные результаты.

Третья глава посвящена исследованию гидрогелей из полисахаридных цепей природного полимера альгината натрия и природных нанотрубок галлуазита. Обнаружены условия образования стабильной структуры из перколированных нанотрубок, покрытых полимерными цепями в присутствии сетки топологических зацеплений с участием макромолекул альгината натрия. Трехмерная структура нанотрубок визуализирована криоэлектронной томографией, а адсорбция цепей изучена методами ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа. Разработан подход к созданию инъектируемых гелей нанотрубок глины и альгината натрия без добавления традиционного для данного полимера сшивателя мультивалентных ионов. Во второй части главы показано, что оптимальные реологические свойства достигаются при комбинации перколяционной сетки нанотрубок и небольшого количества ионов кальция, нековалентно сшивающих цепи полисахарида. Ионы кальция в избытке были использованы для отверждения напечатанной на 3D-принтере конструкции. Показано, что полученные в работе материалы имеют высокие механические свойства, необходимые для практических приложений.

Четвертая глава посвящена исследованию вязкоупругих растворов, объединяющих два типа цепей: терполимеры на основе гидрофильных мономеров акриламида, акрилата натрия и гидрофобных мономеров *n*-додецилакриламида, а также самособирающиеся динамические структуры – червеобразные мицеллы олеата калия. Методом криоэлектронной микроскопии подтверждено, что добавление хлорида калия инициирует морфологическую перестройку сферических мицелл ПАВ в червеобразные. При переходе в полуразбавленный режим такие мицеллы образуют вязкоупругие растворы с вязкостью на 6 порядков превышающей вязкость воды.

В присутствии одноименно заряженных терполимеров с небольшим (0,5-1,5 мол.%) количеством гидрофобных звеньев такие червеобразные мицеллы

формируют совместные сетки даже при концентрациях существенно выше концентрации перекрывания клубков полимеров, в которых н-додецильные фрагменты боковых цепей полимера участвуют в образовании физических сшивок с мицеллами. Образование новых сшивок в совместной сетке приводит к увеличению вязкости растворов на порядки. В отличие от индивидуальных дисперсий червеобразных мицелл, теряющих вязкоупругие свойства при нагревании, комбинированные сетки терполимера и червеобразных мицелл сохраняют вязкоупругие свойства при увеличении температуры. Обнаружено, что сетки терполимеров и червеобразных мицелл восприимчивы к добавлению углеводов из-за разрушения сетки мицелл при формировании капель микроэмульсии.

В пятой главе приведены результаты исследования в области нанокомпозитных сеток червеобразных мицелл ПАВ и частиц различного типа, включая нанопластины и нанотрубки глины, полимерные наностержни α -хитина. Для каждой системы представлены модели взаимодействия и обнаружены новые закономерности на основе изучения свойств сформированных композиций.

Впервые получены магнитореологические жидкости на основе червеобразных мицелл ПАВ и магнитных частиц. Показана их высокая восприимчивость к воздействию магнитного поля. Для создания стабильных сеток для каждого вида частиц были подобраны червеобразные мицеллы на основе различных ПАВ и их бинарных смесей, исходя из заряда частиц, их строения, формы и стабильности водных суспензий. Для исследования влияния заряда частиц на свойства сеток были использованы нанотрубки глины галлуазита, заряд которых варьируется при изменении pH, и червеобразные мицеллы ПАВ, не восприимчивые к изменению pH среды. Для оценки влияния степени разветвленности мицелл на свойства нанокомпозитных сеток была использована смесь цвиттер-ионного и анионного ПАВ, где первое ПАВ образует червеобразные мицеллы, а второе способствует образованию ветвлений. Для этих систем впервые обнаружено, что нанопластины глины встраиваются в сетку разветвленных мицелл и увеличивают их вязкость более, чем на порядок.

В работе сформированы самоорганизующиеся сетки на основе наностержней хитина и одноименно заряженного катионного ПАВ в присутствии гидротропной соли (салицилата натрия), определены факторы, контролирующие стабильность и вязкоупругое поведение систем. Обнаружено, что сетки становятся более упругими при увеличении температуры, что не удавалось получить ранее ни для одной сетки с неорганическими частицами. Следует отметить, что в работе впервые обнаружены и визуализированы методом криоэлектронной томографии нетипичные физические сшивки червеобразных мицелл и частиц, когда значительный участок мицеллы прикрепляется боковой частью к поверхности частицы.

Шестая глава посвящена малоизученным сетчатым структурам на основе смесей ПАВ. В работе показано, что свойства таких систем могут быть частично описаны на основе подходов и закономерностей, ранее разработанных для полимерных систем.

В первой части главы для получения вязкоупругих растворов с выраженным упругим откликом были использованы цвиттер-ионное ПАВ олеиламидопропилдиметил карбоксибетаин (ОАПБ) и анионное ПАВ додецилсульфат натрия (ДСН). Показано, что время релаксации в таких сетках определяется временем рептации мицелл микронной длины, что приводит к очень большим значениям. Как следствие, модуль накопления не зависит от времени воздействия в широком диапазоне частот и превышает значения модуля потерь на порядок. Полученные результаты показывают, что червеобразные мицеллы, образованные нековалентными связями, способны формировать долгоживущие цепи и формировать сетки с упругим откликом подобно полимерным гелям.

Во второй части впервые использованы смеси цвиттер-ионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ олеиламидопропилдиметил амина (ОАПА) с близкой структурой для получения насыщенных сеток и перфорированных везикул. Подобные сложные структуры редко встречаются в литературе, а переход между ними не был обнаружен экспериментально, хотя был предсказан теоретически. В работе впервые показаны структурные изменения, происходящие с насыщенными сетками по мере движения системы к перфорированным везикулам, подкрепленные расчетами параметра упаковки ПАВ. Сделанные выводы подтверждены полученными трехмерными изображениями и их анализом.

В заключении выделены ключевые результаты, предложены рекомендации по их использованию, описаны перспективы развития темы и приведены выводы.

Обоснованность и достоверность положений и выводов. В диссертации приведены результаты исследований, в которых используются оригинальные подходы к созданию новых или малоизученных структур. Систематическое исследование реологических и механических свойств мягких материалов и использование широкого спектра структурных методов для сложных комплексных сетчатых структур, позволило обосновано сформулировать закономерности, установить факторы, контролирующие структурные переходы и предложить новые модели. Сравнение полученных результатов с литературными данными для подобных систем позволило с одной стороны подтвердить ранее высказанные предположения, а с другой стороны – выделить новизну. Кроме того, достоверность результатов подкреплена согласованностью экспериментальных данных с теоретическими расчетами и работами по компьютерному моделированию.

Новизна и значимость. Результаты, представленные в диссертации по актуальной теме, характеризуются новизной и высокой научной и практической

значимостью. Был разработан подход для создания гелей на основе двойной сетки альгината натрия и нанотрубок глины, обладающих высокими механическими свойствами, для экструзионной 3D-печати. Такой подход может быть использован для широкого круга полисахаридов и частиц, способных образовать жесткую сетку за счет нековалентных взаимодействий компонентов. Развитие материалов на основе природных экологически безопасных компонентов призвано уменьшить загрязнение окружающей среды.

Впервые получены и объяснены на структурном уровне оригинальные восприимчивые свойства сеток терполимеров с боковыми гидрофобными группами и червеобразных мицелл ПАВ к температуре и углеводородам. Такие сетки могут быть использованы в качестве загустителей в жидкостях для гидроразрыва пласта.

В диссертации впервые сформированы самособирающиеся сетки червеобразных мицелл и магнитных частиц, частиц глины в форме нанотрубок и нанопластин, полимерных наностержней хитина, что составляет важный элемент новизны данной работы. До этого основным используемым наполнителем для подобных сеток были наночастицы диоксида кремния. Установленные закономерности имеют важное научное значения для данной области.

Получен новый тип магнитоэологической жидкости, в которой могут быть стабилизированы относительно крупные частицы, что обеспечивает существенный отклик на воздействие поля благодаря высокой подвижности матрицы из мицелл. Впервые показана роль абсорбционного слоя в образовании сшивок мицелл и частиц, а также реализована идея создания двойной сетки полимерных наностержней и червеобразных мицелл. Обнаружены необычные свойства при нагревании сеток, и визуализирована их трехмерная структура. Показано образование нового типа физических сшивок между червеобразными мицеллами и частицами.

Разработаны подходы для создания сеток долгоживущих червеобразных мицелл на основе смеси цвиттер-ионного и анионного ПАВ. Впервые экспериментально обнаружен переход от насыщенных сеток к перфорированным везикулам. Полученные в работе результаты, относящиеся к дисперсным системам ПАВ, имеют приоритетную научную значимость, демонстрируя, что разработанные подходы к описанию полимерных систем могут быть экстраполированы на полимероподобные объекты.

Замечания. К диссертации имеются некоторые замечания и вопросы:

1. Ряд вопросов и комментариев связан с ионным характером используемых строительных блоков.
- В работе не используется метод измерения электропроводности: с чем это связано? Этот метод часто применяется для идентификации структурных

переходов с участием заряженных частиц, которые являются основным объектом исследования в диссертации. В частности, можно ли было определить точку перколяционного перехода для нанотрубок глины экспериментальным, а не расчетным путем?

- В системе ГМ ПАА/олеат калия/хлорид калия в качестве противоионов ПАВ используется калий, а в полимере – натрий. Известно, что природа противоионов играет существенную роль в процессах самоорганизации амфифильных соединений. Катионы калия с меньшей плотностью заряда (менее гидрофильные) лучше связываются с заряженными группами и компенсируют их заряд. В связи с этим, для чистоты картины было бы логичным использовать один тип противоионов. При замене хлорида калия на хлорид натрия будет инициироваться формирование червеобразных мицелл?

2. Несколько замечаний по поводу описания и проведения экспериментов.

- В частности, отсутствует раздел по приготовлению образцов. В подписях к рисункам в ряде случаев указано, что использовались растворы в обычной или деионизированной воде. В одном случае (стр.73) отмечено использование деионизированной воды и в двух (стр.74 и 89) – дистиллированной воды. Между тем в таких системах для приготовления растворов требуется использование сверхчистой воды (приборы Milli-Q или аналоги), поскольку примеси влияют на процессы самоорганизации.

- Хотелось бы знать, как поддерживалось и контролировалось значение pH при увеличении концентрации полиэлектролитов, например, в растворах альгината натрия. В случае соли слабой кислоты и сильного основания возможен ее гидролиз и смещение величины pH. Если pH поддерживали при помощи буферных систем, будет наблюдаться дополнительное влияние внешних ионов.

3. Раздел 4.2.2. посвящен оценке структуры мицелл ПАВ в присутствии гидрофобно-модифицированного терполимера акриламида, акрилата натрия и н-додецилакриламида (ГМ ПАА). По результатам исследования методом малоуглового рассеяния нейтронов делается вывод о сохранении структуры мицелл. Далее в разделе говорится о форме агрегатов. Следовало бы уточнить, что в данном случае понимается под структурой (только форма, морфология или также молекулярная масса) и более подробно интерпретировать полученные результаты, а также подтвердить их, например, методом динамического рассеяния света.

4. В диссертации ГМ ПАА представлен как ассоциирующий полимер. Вместе с тем отсутствуют количественные параметры, характеризующие его ассоциацию. Додецильные фрагменты достаточно гидрофобны, чтобы обеспечить мицеллообразование с участием полимерных цепей. Исследовался ли этот процесс в индивидуальных системах ГМ ПАА? В работе обсуждается только

бинарные системы с олеатом калия, где происходит встраивание додецильных фрагментов в мицеллы ПАВ.

5. В работе использованы эквимольные соотношения ЦТАБ/салицилат натрия. Учитывая высокое сродство салицилат-ионов к поверхности мицелл (степень связывания близка к 100%) в ряде работ наблюдали перезарядку мицелл с ростом концентрации соли. В этом случае было бы желательно привести значения дзета-потенциала мицелл, возможно, в растворе уже отсутствуют катионные мицеллы.

В качестве положительного комментария хотелось бы отметить очень незначительное количество опечаток для такого объема текста, хотя они все же имеются (стр. 17, 23, 74, 96, 107, 163, 179, 190, 268, 274).

Заключение. Вместе с тем, указанные замечания не снижают значимости диссертационного исследования. Диссертация Молчанова В.С. представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную и изложенную на высоком профессиональном уровне. Тема диссертации актуальна, а результаты имеют важное фундаментальное и практическое значение, являются новым крупным научным достижением в области высокомолекулярных соединений и вносят значительный вклад в решение фундаментальных научных проблем, связанных с разработкой новых подходов к созданию комплексных сетчатых структур и адаптивных мягких материалов.

Положения и выводы хорошо обоснованы, их новизна не вызывает сомнений. Результаты диссертации в полной мере отражены в указанных в автореферате 25 статьях, опубликованных в журналах, входящих в базы данных Web of Science, Scopus и RSCI. 12 из указанных статей опубликованы в высокорейтинговых журналах (Q1), а в целом статьи Молчанова В.С. по этой теме имеют высокую цитируемость. Результаты диссертационного исследования прошли апробацию на престижных 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 химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Захарова Люция Ярулловна
02.12.2025

Контактные данные:

тел.: +7(843) 273-22-93; e-mail: lucia@iopc.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.04 – Физическая химия (химические науки)

Адрес места работы: Республика Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», тел.: +7(843) 273-22-93; e-mail: lucia@iopc.ru

Подпись главного научного сотрудника Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»
Захаровой Л.Я. удостоверяю:

Заместитель директора по научной работе Федерального государственного
Федеральный исследовательский центр
академии наук»

кандидат химических наук
Зиганшина Суфия Асхатовна