

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию Михневич Екатерины Андреевны на
тему: «Феррогели на основе полиакриламида: синтез, межфазное взаимодействие,
магнитодеформационные свойства»,
представленной на соискание учёной степени
кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Михневич Екатерины Андреевны посвящена синтезу и всестороннему изучению широкого круга физических свойств феррогелей на основе полиакриламида (ПАА). Феррогели принадлежат новому классу полимерных магнитоактивных композитных материалов, представляющих собой полимерные дисперсионные среды разной природы (жидкости, эластомеры, гели и др.) с ферромагнитным наполнением. На протяжении последних двадцати лет эти материалы вызывают постоянно растущий интерес во всем мире благодаря широкому спектру новых явлений, наблюдаемых в этих материалах при приложении внешних магнитных полей, важность которых как с фундаментальной, так и с практической точки зрения трудно переоценить. Возможность управления свойствами таких материалов в удаленном режиме с помощью магнитных полей открывает перспективы их использования в различных областях народного хозяйства, а создание магнитоактивных композитов на основе биосовместимых гидрогелей расширяет круг применений, включая использование в медицине и биоинженерии. Для успешного применения таких материалов необходимо исследование в интегральном поле «состав-строение-свойства», включающее изучение физико-химических закономерностей синтеза, влияния химической природы, размера и формы частиц магнитного наполнителя, а также межмолекулярных взаимодействий на межфазных границах на результирующие свойства феррогелей и их магнитных отклик. Именно такое комплексное исследование междисциплинарного характера проводится в диссертационной работе Михневич Е.А, что говорит об ее несомненной **актуальности** и **высокой практической значимости**.

Построение диссертационной работы традиционное, она состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы (143 наименования). Диссертация изложена на 147 страницах и содержит 6 таблиц и 69 рисунков.

Во **введении** обоснована актуальность работы, её научная новизна и практическая значимость, сформулированы цели и задачи работы, а также описана методология работы и применяемые при исследовании методы.

Первая глава представляет собой обзор литературы. В нем достаточно подробно обсуждаются термин «гель» и его использование в исторической ретроспективе, описываются состав и физические свойства магнитоактивных эластомеров, подклассом которых являются феррогели, а также физические основы их магнито-механического отклика в магнитных полях, отмечаются особенности поведения феррогелей по сравнению с магнитными эластомерами. Приведен подробный обзор экспериментальных работ по изучению набухания феррогелей в магнитном поле с анализом влияния полимерной матрицы на конформационное поведение феррогелей. Также в литературном обзоре описаны свойства феррогелей, обусловленные наличием в них магнитных частиц, при этом основное внимание уделено магнитодеформационному эффекту – способности феррогелей к большим деформациям в однородных и неоднородных магнитных полях. Наконец, в данной главе обсуждаются перспективы применения феррогелей в области биомедицины. Анализ литературы позволяет автору сделать вывод о том, что создание и изучение свойств феррогелей является актуальным направлением физической химии, но несмотря на то, что работы в данной области активно ведутся, они довольно разнородны и не дают целостного представления о взаимосвязях состав-структура-свойства в этих материалах. Сформулированные цель и задачи диссертации логично вытекают из литературного обзора.

Вторая глава работы посвящена всестороннему описанию объектов исследования и экспериментальных методов, применяемых в работе для изучения свойств основных компонентов феррогелей – магнитных наполнителей и гелей, а также методы синтеза феррогелей на их основе. Следует отметить, что для создания феррогелей был использован широкий спектр магнитных частиц с различными магнитными характеристиками, размером и формой. Также варьировались свойства и природа полимерных матриц, в частности, для создания магнитоактивных композиций получены как химически сшитые полиакриламидные гели, так и физические сетки на основе природного полисахарида – гуара. Кроме того, в качестве дисперсионной среды использовались полимерные матрицы с комбинированной физической и химической сеткой. Хотелось бы особо отметить применяемый диссертантом комплексный подход, включающий многообразие экспериментальных методов характеристики и исследования свойств как отдельных компонентов феррогелей (электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, магнитные измерения, измерение удельной поверхности и др.), так и композитов в целом (измерения модуля упругости при одноосном сжатии и растяжении, динамический механический

анализ, определение степени набухания, магнитодеформационный эффект и др.), а также подробное описание этих методов во второй главе диссертации. Комбинация этих методов позволяет всесторонне охарактеризовать как особенности магнитных и поверхностных свойств магнитных частиц, их агрегационную активность и дисперсионную стабильность, так и определить связь между структурой феррогелей и их конформационными и механическими свойствами в магнитных полях.

В **третьей главе** рассмотрены физико-химические особенности синтеза феррогелей на основе полиакриламида. Большое внимание уделено обсуждению дисперсионной стабильности водных суспензий основных типов магнитных частиц, которые были использованы при синтезе полиакриламидных феррогелей. Отработана методика диспергирования наночастиц оксида железа, включающая в себя обработку электростатическим стабилизатором – цитратом натрия – и многостадийную обработку суспензии ультразвуком с последующим центрифугированием. В результате применения данной методики удается получать феррогели с высокой степенью однородности в распределении магнитных частиц оксида железа, что является важным вкладом в развитие физической химии многокомпонентных магнито-полимерных систем. Для объяснения низкой стабильности суспензии наночастиц железа был проведен анализ сил, действующих между частицами, на основании которого сделан вывод о преобладании магнитных взаимодействий однодоменных частиц, приводящих к их агрегации, и неэффективности электростатической стабилизации в данном случае. Предложено использование для наночастиц железа, а также магнитных частиц микронного размера полимерных стерических стабилизаторов, формирующих на поверхности частиц адсорбционный слой, достаточный для преодоления магнитного притяжения. Показано, что в качестве таких стабилизаторов при получении феррогелей на основе полиакриламида оказываются эффективными гуар и ксантан.

Четвёртая глава посвящена изучению термодинамики гидратации и межфазных взаимодействий в феррогелях. В качестве первого шага проводятся измерения степени набухания гидрогелей полиакриламида с разной степенью сшивки в воде и смесях вода/ДМСО и энтальпии растворения линейного ПАА в воде и смесях воды с ДМСО, а также энтальпия набухания ПАА от содержания ДМСО в воде. На основании полученных данных сделан вывод о том, что вода является атермическим растворителем для ПАА и что при взаимодействии ПАА с водой молекулы воды выступают в качестве акцептора электронов, а звенья ПАА являются донорами электронной пары. Детально изучается характер взаимодействия полиакриламида с поверхностью магнитных частиц различной природы. С использованием метода калориметрии показано, что звенья ПАА хорошо

адсорбируются на поверхности частиц, за исключением частиц никеля с углеродной оболочкой. На основании данных по энтальпии адгезии ПАА к поверхности магнитных частиц дается объяснение наблюдаемых различий в степени набухания феррогелей с магнитными частицами разной химической природы и ее зависимости от концентрации частиц, что является важным результатом данной главы. Интересно, что увеличение количества магнитных частиц, имеющих хорошее сродство с полимерной матрицей, таких как железо и оксиды железа, практически не влияет на степень набухания гелей, в то время как введение частиц никеля с углеродной оболочкой, которые адгезионно не взаимодействуют с полимерной сеткой, приводит к набуханию гелей. Еще одним важным результатом данной главы является обнаруженное изменение характера перехода геля из набухшего в сколлапсированное состояние при добавлении в систему плохого для геля растворителя, а именно, ацетона: если для гидрогеля ПАА этот переход осуществляется скачком, то для наполненных образцов сжатие геля происходит плавно. При этом наличие магнитного поля при синтезе образцов не влияет на кривую коллапса феррогелей.

В **пятой главе** описаны результаты исследования механических свойств синтезированных феррогелей. Получены значения модуля Юнга феррогелей разного состава. Показано, что на его значение наибольшее влияние оказывает концентрация акриламида при синтезе, с ее ростом всего в два раза модуль Юнга увеличивается на порядок. Влияние типа и концентрации магнитного наполнителя существенно менее выражено. Продемонстрировано влияние магнитного поля на значения модуля упругости ряда полученных феррогелей. Также в данной главе подробно изучено явление магнитострикции – изменения линейных размеров феррогелей при приложении однородного магнитного поля. Хотелось бы особо отметить обнаруженный эффект изменения объема гелей в магнитном поле, было показано, что под действием магнитного поля могут одновременно возрастать (или уменьшаться) линейные размеры образцов в направлениях параллельном и перпендикулярных ориентации магнитного поля. Вопрос знака магнитодеформации магнитоактивных эластомеров – удлинение или сжатие образца вдоль линий поля – является широко обсуждаемым в литературе. Важным результатом диссертационной работы является вывод о том, что на это явление существенное влияние оказывает полимерная матрица.

В **заключении** сформулированы основные выводы работы, полностью отражающие её содержание, а также обсуждаются перспективы дальнейшего развития представленных в работе исследований.

Михневич Е.А. проделана большая работа по синтезу феррогелей разного состава и исследованию их магнитомеханических и магнитодеформационных свойств, предложены

последовательные объяснения наблюдаемых явлений, что является важным вкладом в развитие физической химии этих систем. **Достоверность** результатов и **обоснованность** выводов работы обусловлены использованием широкого круга современных экспериментальных методов исследования, а также интерпретацией результатов с помощью теоретических моделей. Результаты работы опубликованы в 12 статьях в высокорейтинговых журналах, рекомендованных ВАК РФ, большинство из которых относятся к первому квартилю, а также представлены на всероссийских и международных конференциях.

Ряд вопросов и комментариев, возникших при прочтении диссертации:

- 1) Следует отметить, что в настоящее время область магнитоактивных полимерных материалов очень бурно развивается, количество публикаций растет с каждым годом, однако в обзоре литературы ссылки на работы последних лет и их анализ практически отсутствуют.
- 2) В главе 4 обсуждается зависимость степени набухания феррогелей от природы и концентрации магнитных частиц. При этом утверждается, что степень набухания матрицы уменьшается при увеличении концентрации частиц феррита стронция (рис. 4.15 Б), однако разброс точек, представленных на рисунке, с моей точки зрения, не позволяет сделать однозначный вывод об уменьшении степени набухания, скорее, она остается неизменной. Кроме того, для выявления влияния межфазных взаимодействий было бы интересно исследовать степень набухания матрицы при наполнении частицами железа, которые, как было показано в работе, имеют наилучшее сродство с полиакриламидом.
- 4) Известно, что магнитный отклик магнитоактивных эластомеров растет с увеличением концентрации наполнителя. Чем обусловлено довольно низкое магнитное наполнение феррогелей, изучаемых в представленной работе? Более того, не вполне понятно, почему модуль Юнга феррогелей выходит на насыщение при таких малых концентрациях наночастиц как 1 масс%.

Представленные выше замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Михневич Е.А. Диссертационная работа Михневич Е.А. полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а её автор, Михневич Екатерина Андреевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

профессор кафедры физики полимеров и кристаллов

Физического факультета Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования

"Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова"

доктор физико-математических наук (1.4.7. Высокомолекулярные соединения), доцент,
профессор РАН

КРАМАРЕНКО Елена Юльевна

06.09.2022

119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2,

Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования

"Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова"

Физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов

Тел.: 7(495)939-4013

E-mail: kram@polly.phys.msu.ru

Подпись сотрудника Е.Ю. Крамаренко заверяю:

Декан физического факультета

Московского государственного университета

имени М.В. Ломоносова, профессор

Н.Н. Сысоев

