

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

МИХНЕВИЧ ЕКАТЕРИНЫ АНДРЕЕВНЫ «Феррогели на основе полиакриламида:

синтез, межфазное взаимодействие, магнитодеформационные свойства»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по

специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Диссертационная работа Е.А. Михневич посвящена комплексному физико-химическому исследованию феррогелей на основе полиакриламида – новых композиционных полимерных материалов, представляющих большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения их практического применения в медицине, биотехнологии, биоинженерии.

Особенностью гидрогелей является их восприимчивость к действию разнообразных внешних факторов, таких как: температура, качество растворителя, pH и ионный состав среды. Под их влиянием гидрогели могут значительно изменять свой объем. Феррогели дополнительно обладают способностью реагировать на воздействие внешнего магнитного поля, что позволяет влиять на их структуру и свойства. Перспективными направлениями использования феррогелей являются: разработка систем контролируемой адресной доставки лекарственных средств в организм; применение в качестве препаратов для лечения некоторых онкологических заболеваний методом гипертермии; создание биосовместимых механических устройств, управляемых магнитным полем; В настоящее время физико-химические свойства феррогелей изучены в недостаточной степени. Практически полностью отсутствуют данные о термодинамических особенностях взаимодействия между компонентами феррогелей и их влиянии на магнитомеханические свойства. В этой связи установление такой взаимосвязи представляет собой **актуальную** научную задачу физической химии многокомпонентных полимерных систем.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые проведен систематический комплексный анализ физико-химических закономерностей синтеза, термодинамики молекулярных и межфазных взаимодействий и магнитомеханических свойств феррогелей на основе полиакриламида, наполненного магнитными частицами Fe, Fe₃O₄, FeOx, SrFe₁₂O₁₉, Ni и Ni@C. В результате были установлены следующие новые физико-химические закономерности:

магнитные силы притяжения между частицами доминируют над другими типами взаимодействия, типичными для коллоидных систем, что делает необходимым использование полимерных стерических стабилизаторов при синтезе феррогелей;

энтальпия адгезии полиакриламида к поверхности магнитных частиц отрицательна и набухание сетки феррогеля уменьшается при увеличении ее абсолютных значений;

модифицирование поверхности наночастиц никеля углеродной оболочкой препятствует адгезии звеньев полакриламида к их поверхности, что обуславливает набухание феррогелей;

размеры образцов феррогеля, помещенного в водную среду, изменяются симбатно в направлении силовых линий поля и в поперечном направлении;

частая сетка способствует набуханию гелей в поле, редкая сетка приводит к сжатию гелей с взаимопроникающими химической (ПАА) и физической (гуар или ксантан) сетками.

Теоретическая и практическая значимость.

Установлен ряд закономерностей, имеющих значение не только для рассмотренного класса феррогелей, но и для более широкого круга эластичных полимерных композитов. Теоретически обоснована необходимость использования стерических полимерных стабилизаторов при синтезе дисперсных систем с однодоменными магнитными частицами. Показано, что способность сетчатых полимеров поглощать большой объем жидкости уменьшается с увеличением адгезии цепей сетки к поверхности внедренных в гель магнитных частиц. Установлено, что магнитное поле приводит к изменению не только размеров и формы гелей, но и его степени набухания.

Разработана методика получения феррогелей на основе полиакриламида, представляющих интерес для их использования в медицине, биоинженерии и биотехнологии. Проведенные исследования магнитодеформации биосовместимых феррогелей на основе полисахаридов (гуар, ксантан) позволяют предложить ряд конкретных составов феррогелей с управляемым изменением объема в магнитном поле, что может быть использовано в биомедицинских приложениях, связанных с доставкой лекарственных веществ и разработкой материалов для культивирования биологических тканей.

Диссертационная работа состоит из введения, 5-ти глав, выводов, списка литературы. Текст работы изложен на 147 страницах, содержит 6 таблиц, 69 рисунков. Список литературы содержит 143 наименования.

Во **Введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования, научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы цели, задачи и методы исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** диссертации, представляющей собой литературный обзор, рассмотрены: структура и свойства феррогелей, развитие представлений об определении

термина «гель»; свойства феррогелей, обусловленные магнитной подсистемой, магнитодеформирование феррогелей (при этом большое внимание уделено описанию экспериментальных и теоретических работ группы исследователей под руководством М. Zrinyi); биомедицинские аспекты использования феррогелей. На основании анализа литературных источников сформулированы цель диссертационной работы и ее конкретные задачи.

Вторая глава диссертационной работы представляет собой описание объектов и методик исследования. Феррогели, использованные в работе, получены радикальной полимеризацией акриламида в водной суспензии, содержащей магнитоактивные твердые частицы: оксиды железа – магнетит и маггемит нанометровых и микронных размеров, наночастицы железа и никеля. Для всех наполнителей определены дисперсность, фазовый состав и магнитные свойства. Описаны современные методы исследования структурных, термодинамических и механических свойств систем: просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, сорбционный метод, рентгеноструктурный анализ, вибрационная магнитометрия, динамическое рассеяние света, электрофоретическое рассеяние света, вискозиметрия, термохимический.

Третья глава диссертационной работы «**Физико-химические особенности синтеза феррогелей на основе полиакриламида**» посвящена описанию особенностей получения гелей методом радикальной полимеризации полиакриламида в водном растворе и в водной суспензии частиц нанометровых и микронных размеров. Автору удалось решить проблему устойчивости суспензий наночастиц оксида железа, используя цитрат натрия в качестве электростатического стабилизатора. Стабильность суспензий наночастиц металлов и микронных частиц оксидов достигнута стерической стабилизацией – адсорбцией на поверхности частиц макромолекул полиакриламида. Этот вопрос проанализирован в диссертации теоретически на основе теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека с дополнительным рассмотрением магнитных взаимодействий.

Четвертая глава диссертации «**Термодинамика гидратации и межфазных взаимодействий в феррогелях на основе полиакриламида**» посвящена исследованию межмолекулярных и межфазных взаимодействий в феррогелях. Изучена термодинамика гидратации полиакриламида, проведено экспериментальное моделирование с использованием смесей воды с диметилсульфоксидом, что позволила сделать вывод о природе электроно-донорно-акцепторных взаимодействий с участием полиакриламида. Рассмотрено адгезионное взаимодействие полиакриламида, определена энтальпия адгезии. Обнаружена корреляция энтальпии адгезии со степенью набухания полимерной матрицы феррогелей. Проведен термодинамический анализ влияния магнитных

наполнителей на коллапс феррогелей, вызванный ухудшением качества растворителя при добавлении диметилсульфоксида.

Пятая глава диссертационной работы «**Механические свойства феррогелей**» содержит результаты исследования магнитодеформации феррогелей. Рассмотрено изменение формы и размеров феррогеля под влиянием магнитного поля. Показано, что в магнитное поле изменяется не только форма образца, но и его объем, т.е. степень набухания. При этом происходит поглощение воды при объемном расширении и выделение воды при сжатию феррогеля. Установлен ряд закономерностей, которые позволяют предсказывать направление данных изменений в зависимости от состава феррогеля.

В **Заключении** представлены главные результаты и выводы диссертации, а также рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

По материалам диссертационной работы опубликовано 13 статей, в том числе 12 из них в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, входящих в международные базы Scopus и/или Web of Science для публикации основных научных результатов, 27 тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания.

1. В разделе литературного обзора, посвященном развитию представлений о понятии «гель», автор не ссылается на работы советских ученых, таких как: С.П. Папков. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974. Л.З. Роговина, В.Г. Васильев, Е.Е. Браудо. К определению понятия «полимерный гель». // Высокомолек. Соед. С. 2008. Т. 50. № 7. С. 1397. С.А. Вшивков. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. СПб. Лань, 2013.

2. На стр. 18 и других говорится о «магнитореологическом эффекте» магнитных гелей. В литературе принято называть магнитореологическим эффектом увеличение вязкости системы при ее течении в магнитном поле (E.N. Harvey, Jr. // J. Colloid Sci. 1953. V. 8. P. 543.). Принципиальным отличием гелей от растворов является отсутствие текучести. Поэтому применение этого термина для описаний свойств гелей и ферроэластов в магнитном поле не корректно.

3. На стр. 21 автор правильно пишет, что макромолекулярные клубки в полимерной сетке могут разворачиваться под действием силы, что может приводить к набуханию геля. Но никаких ссылок не приводит. Теоретически это впервые было показано в работе: P. Flory, Rehner J, Jr. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 521. Обзор экспериментальных и теоретических работ по исследованию влияния деформирования на набухание гелей содержится в монографии: С.А. Вшивков. Фазовые переходы полимерных систем во

внешних полях. СПб. Лань, 2013. Установлено, что гели с редкой сеткой при растяжении в жидкой среде набухают, а с гели с частой сетки, наоборот, выделяют жидкость.

4. В разделе 3.1 автор на стр. 57-59 пишет, что для получения устойчивой суспензии частиц оксида железа необходимо добавлять цитрат натрия, что ведет к перезарядке двойного электрического слоя и придает устойчивость системе после добавления персульфата аммония. Однако объяснения повышения устойчивости нет. Согласно теории ДЛФО, силы отталкивания между частицами пропорциональны величине дзета-потенциала в квадрате. До добавления цитрата натрия величина дзета-потенциала частиц составляла 34.6 мВ, после перезарядки величина дзета-потенциала составляет – 37.8 мВ. Т.е. силы отталкивания между частицами практически одинаковы. Причина повышения устойчивости системы, по-видимому, заключается в том, что отрицательно заряженные ионы персульфата отталкиваются от отрицательно заряженных частиц оксида железа.

5. В главе 3 (стр. 76) автор указывает, что в суспензиях на основе гуара упругие свойства выражены сильнее, чем для суспензий на основе ксантана. Почему?

Не охарактеризованы образцы: не определены молекулярные массы или характеристические вязкости, не приведены структурные формулы гуара и ксантана.

6. В главе 4 (стр. 82) автор пишет, что полиакриламид обладает электроно-донорной способностью за счет неподеленных электронных пар атомов кислорода. Но неподеленные электронные пары есть и у атомов азота в звеньях полиакриламида. При этом донорное число триэтиламина составляет 61.0, а ацетона – 17.0. (Анорганикум под ред Л. Кольдиц. М.: Мир, 1984. С. 447). Таким образом, донорная способность атомов азота больше, чем атомов кислорода.

7. Заключение, как таковое, в работе отсутствует. Вместо него автор приводит выводы по работе. В заключении должно быть обобщение полученных новых результатов и сопоставление с уже известными литературными данными.

8. В диссертационной работе и в автореферате много грамматических и стилистических ошибок, пропущенных слов, неудачных выражений. Так, только на одной странице 5 диссертации 12 ошибок. Несколько примеров:

Стр. 5 диссертации: «с внедоенными ...частицами» вместо с «внедренными частицами».

Стр. 7 автореферата: «... ведренных частиц» вместо «внедренных частиц».

Стр. 5 автореферата: «.. коллоидные растворы» вместо «коллоидные системы».

Начиная с оглавления, в тексте повторяются слова «...энтальпия растворения ...композитов». Частицы металлов и их оксидов не растворяются в воде.

Высказанные замечания ни в коей мере не влияют на положительную оценку результатов диссертационной работы. Давая общую оценку диссертации, можно

утверждать, что работа представляет собой законченное, систематическое и важное исследование в области физической химии многокомпонентных полимерных систем. Результаты, полученные в работе, являются новыми, а их достоверность обусловлена корректной постановкой задач, применением современных методов расчетов и взаимосогласованностью с экспериментальными данными. В целом, на защиту выносятся работа, выполненная на высоком научном уровне. Сформулированные в диссертации утверждения и выводы основываются на тщательном анализе большого объема проведенных экспериментальных исследований.

Результаты исследований могут быть использованы в организациях, занимающихся созданием и исследованием магниточувствительных полимерных систем, а также их переработкой, в частности, в Федеральных государственных бюджетных образовательных учреждениях высшего профессионального образования: Московском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном университете, Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет», в Федеральных государственных бюджетных учреждениях науки: Институте высокомолекулярных соединений РАН, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Диссертационная работа Е.А. Михневич удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней УрФУ» и соответствует специальности 1.4.4. – «Физическая химия», а ее автор достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия».

Я, Вшивков Сергей Анатольевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент: профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики УрФУ, доктор хим. наук, профессор.

620000 Екатеринбург, пр. Ленина, 51, тел. +7 (343) 389-0700

E-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

05.09.2022



Вшивков Сергей Анатольевич

Завещаю: вед. документовед

С.В. Жуков