

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу МИХНЕВИЧ ЕКАТЕРИНЫ АНДРЕЕВНЫ на тему «Феррогели на основе полиакриламида: синтез, межфазное взаимодействие, магнитодеформационные свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность избранной темы

Многокомпонентные системы на основе полимеров, твердофазных наполнителей и низкомолекулярных растворителей (пластификаторов) широко используются во всех без исключения областях современной техники. Независимо от предназначения таких материалов, термодинамические исследования являются универсальным «ключом» к оптимизации состава композиций и достижению требуемых функциональных характеристик. Поэтому разработка общих подходов и конкретных экспериментальных методик для синтеза таких сложных материалов, а также исследования термодинамических параметров многокомпонентных полимерных систем не теряют своей актуальности.

Гидрогели с разнообразными функциональными свойствами являются типичным примером таких систем; интерес к подобным материалам постоянно растёт благодаря простоте получения, доступности компонентов и удобству использования. Введение в гидрогель на основе редкосшитой полимерной сетки магнитных нано- и микрочастиц позволяет управлять его свойствами, удалённо воздействуя магнитным полем. Интерес к феррогелям обусловлен перспективами их применения в биоинженерии, медицине, биотехнологиях в качестве сенсорных систем, актуаторов, систем адресной доставки лекарств, активных матриц для культивирования клеток и тканей и др. Однако физико-химические аспекты синтеза таких материалов недостаточно изучены для гарантированного получения материалов с однородным распределением магнитной фазы-наполнителя по всему объёму геля; практически полностью отсутствуют данные о термодинамических особенностях взаимодействия между компонентами и их влиянии на магнитомеханические свойства. Вместе с тем, именно это и определяет важные для практики свойства феррогелей. В этой связи, актуальность темы диссертационной работы Е.А. Михневич не вызывает сомнений.

Обоснованность выбора методов исследования

Использованные в работе методы исследования **были выбраны вполне обоснованно** и отвечают как классическим представлениям, так и современным тенденциям в физической химии.

Наночастицы магнитных фаз-наполнителей – железа (Fe), никеля (Ni), композита типа «ядро в оболочке» Ni@C, оксидов железа FeO_x и Fe₃O₄ были получены методами электровзрыва проволоки (ЭВП) и лазерного испарения (ЛИ); магнитные наполнители с частицами микронных размеров (Fe₃O₄, SrFe₁₂O₁₉) представляли собой коммерческие

продукты. Для исследования морфологии частиц магнитных наполнителей использовали сканирующую электронную микроскопию (JEOLJEM 2100, Karl-Zeiss LEO982); измерения размеров, а также распределение по размерам частиц проводили методом динамического рассеяния света (Brookhaven 90BI-ZetaPlus); удельную поверхность порошков измеряли методом БЭТ (Micromeritics TriStar3000); фазовый состав контролировали с помощью рентгеновской дифракции (Bruker D8 DISCOVER, Cu K α). Магнитные свойства исследуемых наполнителей определяли методом вибрационной магнитометрии. Измерения дзета-потенциала выполняли методом электрофоретического рассеяния света (Brookhaven 90BI-ZetaPlus). Синтез гелей проводили методом радикальной полимеризации в водном растворе. Среднюю молекулярную массу полимерных загустителей (лПАА и полисахаридов) определяли методом вискозиметрии. Для определения равновесной степени набухания гелей использовали гравиметрический метод по сухому остатку; для контроля изменения линейных размеров феррогеля применяли метод магнитострикции. Вязкоупругие свойства образцов (модуль упругости G', модуль потерь G'', тангенс угла механических потерь $\tan \delta$) в зависимости от времени, температуры или частоты при различных осциллирующих нагрузках измеряли методом динамического механического анализа (Haake MARS). Энтальпию взаимодействия полиакриламида с поверхностью частиц магнитных наполнителей рассчитывали методом термохимического цикла на основании измерений энтальпии растворения в калориметре типа Кальве.

Все использованные в диссертационной работе методики соответствуют современному состоянию экспериментальных возможностей.

Достоверность полученных данных

Достоверность полученных данных обеспечена применением общепринятых методов исследования с использованием современного оборудования и программного обеспечения, надлежащими условиями приготовления исследуемых образцов гирогелей и феррогелей, а также использованием высококачественных реактивов и их предварительной аттестацией. Следует подчеркнуть, что использованные в работе экспериментальные методы и теоретические подходы дали хорошо согласующиеся между собой результаты.

Научная новизна результатов

В диссертационной работе Е.А. Михневич **впервые** проведен масштабный анализ большого массива экспериментальных данных, касающихся физико-химических закономерностей синтеза, термодинамики межмолекулярных и межфазных взаимодействий и магнито-механических свойств для феррогелей на основе полиакриламида и воды с магнитными частицами различной природы и размера (нано- и микропорошками Fe, Fe₃O₄, FeO_x, SrFe₁₂O₁₉, Ni и Ni@C). **Новизна** полученных результатов заключается в следующем:

- показано, что в исследуемых системах магнитные силы притяжения доминируют над типичными для коллоидных растворов другими типами взаимодействия; это делает необходимым использование полимерных стерических стабилизаторов при синтезе феррогелей для получения однородного распределения магнитных частиц фазы-наполнителя в объёме гидрогеля;
- установлено, что при взаимодействии полиакриламида с водой звенья ПАА являются донорами электронов, а молекулы воды – акцепторами;
- установлено, что энтальпия адгезии полиакриламида к поверхности магнитных частиц отрицательна, и набухание сетки феррогеля уменьшается при увеличении ее абсолютных значений;
- впервые показано, что модифицирование поверхности наночастиц никеля углеродной оболочкой препятствует адгезии субцепей полиакриламида к их поверхности, что увеличивает степень набухания феррогелей, наполненных частицами Ni@C, за счёт разрыхления сетки полимера;
- обнаружено, что объёмный переход набухание/сжатие в феррогелях на основе ПАА при введении в водную среду ацетона происходит в среднем при той же концентрации ацетона, что и для индивидуальных гидрогелей ПАА, но не является точечным, а наблюдается в более широком диапазоне концентраций (40 – 60%);
- показано, что при изменении размеров и формы в однородном магнитном поле (магнитострикции) для феррогелей, помещенных в водную среду, не соблюдается условие «несжимаемости», однако при этом во всех случаях наблюдается симбатное изменение внешних размеров образца феррогеля в направлении линий поля и в поперечном направлении;
- установлено, что для феррогелей на основе взаимопроникающих химической (ПАА) и физической (гуар или ксантан) сеток более плотная сетка, демонстрирующая высокие значения модуля Юнга, благоприятствует положительной магнитострикции в магнитном поле (то есть, набуханию), а редкая сетка с малыми значениями модуля Юнга способствует отрицательной магнитострикции (то есть, сжатию в магнитном поле).

Обоснованность физических моделей и математического аппарата

При выборе способов стабилизации суспензий магнитных частиц различной природы в работе использована классическая модель двойного электрического слоя. Устойчивость суспензий магнитных частиц в воде (что является необходимым условием при синтезе феррогеля) проанализирована с позиций теории Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО) с использованием соответствующего математического аппарата. Для исследования межмолекулярных и межфазных взаимодействий в феррогелях применён термодинамический подход и выполнены калориметрические измерения с использованием термохимического цикла Борна – Габера. При анализе влияния различных факторов на деформацию феррогелей использовано уравнение Эйнштейна –

Смолвуда. Применение всех указанных моделей является вполне обоснованным и отвечает современному состоянию науки.

Обоснованность и достоверность научных положений работы, выводов и заключений автора сомнений не вызывают, поскольку проведено системное многоэтапное исследование физико-химических закономерностей синтеза, термодинамики межмолекулярных и межфазных взаимодействий и магнито-механических свойств для феррогелей на основе полиакриламида и воды с магнитными частицами различной природы и размера (нано- и микропорошками Fe, Fe₃O₄, FeO_x, SrFe₁₂O₁₉, Ni и Ni@C).

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта очевидна и заключается в следующем. Комплексное изучение особенностей синтеза, межмолекулярных взаимодействий и механических свойств сложных композиционных материалов, к которым относятся феррогели на основе полиакриламида, наполненные магнитными частицами различной природы, раскрыло взаимосвязь между параметрами состава системы и проявляемыми физико-химическими свойствами. Был установлен ряд теоретических закономерностей, крайне важных не только для рассмотренного класса феррогелей, но и для более широкого круга эластичных полимерных композитов на основе набухших сеток полимеров. Например, была теоретически обоснована необходимость использования стерических полимерных стабилизаторов при синтезе дисперсных систем с однодоменными магнитными частицами для преодоления доминирующего вклада сил притяжения между магнитными частицами и их равномерного распределения в объёме гидрогеля. Было показано, что фундаментальная способность сетчатых полимеров поглощать большой объем жидкости в случае феррогелей обратным образом зависит от адгезии цепей сетки к поверхности магнитных частиц. Было установлено, что воздействие внешнего магнитного поля на феррогель в жидкой среде всегда приводит не только к изменению размеров и формы, но и изменяет его степень набухания, вызывая несоблюдение условия постоянства объема при деформировании.

Практическая ценность работы заключается в разработке условий синтеза и определении свойств феррогелей на основе полиакриламида – материалов, представляющих интерес для медицины, биоинженерии и биотехнологии. Для таких приложений были предложены конкретные новые составы феррогелей, включающие магнитные частицы оксида железа разной степени дисперсности. Использование полимерных модификаторов на основе биосовместимых полисахаридов (гуар, ксантан) для стабилизации суспензий магнитных частиц в воде получило физико-химическое обоснование, что позволяет расширить применение данного подхода и на другие системы.

Результаты работы могут быть использованы в биомедицине при разработке средств доставки лекарственных веществ или материалов для культивирования биологических тканей.

Наличие внутреннего единства в работе

Диссертационная работа Михневич Е.А. имеет согласованную внутреннюю структуру. Материал представлен в пяти главах. **Первая глава** содержит литературный обзор, из которого логически вытекает постановка задачи исследования. Во **второй главе** детально представлены методы синтеза и аттестации исходных компонентов и исследуемых гидрогелей, а также экспериментальные методы исследования. **Третья глава** посвящена изучению физико-химических особенностей синтеза феррогелей на основе полиакриламида. Особое внимание в ней уделено проблеме получения стабильных водных суспензий магнитных частиц различной природы и морфологии, поскольку это является необходимым условием для синтеза феррогелей с однородным распределением дисперсной фазы по объёму геля. Автором показано, в каких случаях эффективен электростатический подход, а в каких необходимо использовать полимерные стабилизаторы. В результате были успешно синтезированы образцы феррогелей для всех выбранных для исследования систем. Содержанием **четвёртой главы** являются термодинамические исследования межмолекулярных и межфазных взаимодействий в феррогелях с магнитными наполнителями различной природы при варьировании степени сшивки полимерной сетки. Было показано, что парное взаимодействие звеньев ПАА с молекулами воды носит электроно-донорнацепторный характер и при этом близко к атермическому, т.е. характеризуется приблизительно тем же значением энергии, что и межмолекулярные взаимодействия в индивидуальных компонентах. Изучение энтальпии межфазной адгезии ПАА к поверхности магнитных частиц показало, что для всех магнитных наполнителей, за исключением композитов Ni@C, полученные величины отрицательны; максимальными абсолютными значениями характеризуются частицы Fe. Была обнаружена корреляция между энтальпией адгезии со степенью набухания полимерной матрицы феррогелей и даны объяснения этому явлению, а также изучен коллапс гидрогелей и феррогелей на основе ПАА в водно-ацетоновой смеси. **Пятая глава** посвящена изучению механических свойств гидро- и феррогелей. Автором детально рассмотрено поведение образцов с разными наполнителями и степенями сшивки при механическом нагружении и воздействии на них постоянным магнитным полем (отклик на магнитное поле является одним из основных целевых свойств феррогелей, важных для практического использования). Были установлены и получены объяснение характер влияния дисперсной фазы на модуль Юнга, а также особенности изменения объёма и внешних размеров образца в однородном магнитном поле.

Результаты проведенных исследований сформулированы в виде шести **выводов**, которые экспериментально обоснованы и соответствуют поставленной цели работы.

Автореферат. Основное содержание диссертационной работы и ее выводы полностью отражены в автореферате.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы Михневич Е.А. были представлены научной общественности в виде докладов на международных и российских

конференциях (опубликовано 27 тезисов докладов), а также в виде 13 статей, в том числе 12 из них в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и аттестационным советом УрФУ для публикации основных научных результатов и входящих в международные базы Scopus и/или Web of Science.

Соответствие работы научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в пунктах 2, 3, 12.

Оформление диссертации и автореферата

Диссертационная работа содержит 147 страниц машинописного текста, включающего 69 рисунков, 6 таблиц и список литературы из 143 наименований. Текст диссертации хорошо иллюстрирован и содержит необходимые ссылки на литературные источники. При изложении результатов исследований и их обсуждении автором корректно использованы научные термины, логично и последовательно представлены полученные данные, дана убедительная интерпретация результатов на основе глубокого анализа с опорой на классические модели и современные представления. Работа написана ясным, грамотным научным языком и достаточно хорошо воспринимается.

Вместе с тем, при чтении диссертации возникли следующие ***вопросы и замечания***:

1. При использовании в феррогеле в качестве наполнителя наночастиц металлического железа, удалось ли избежать деградации их поверхности в водной среде с образованием оксидов и/или гидроксидов?
2. Из текста работы (стр. 63) непонятно, за счёт каких процессов возникает дзета-потенциал у наночастиц железа в суспензии, стабилизированной электронейтральными макромолекулами линейного поликриламида.
3. Каким образом выбирали концентрации растворов гуара и ксантана при стабилизации суспензий железа, никеля и феррита стронция (глава 3)? В тексте работы нет никаких пояснений на этот счёт.
4. Как можно объяснить столь резкое падение абсолютной степени набухания гелей полиакриамида в смесях диметилсульфоксид (ДМСО)/вода в индивидуальном ДМСО, если, судя по приведённой на рис. 4.4 зависимости, при наличии всего нескольких процентов воды степень набухания ПАА была достаточно высокой и даже достигала локального максимума?
5. В тексте диссертации, особенно в литературном обзоре, присутствует большое количество опечаток, технических ошибок и не всегда правильно использована пунктуация.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и направлены на уточнение приведённых в тексте работы сведений; они не снижают значимости полученных результатов и не затрагивают основного содержания диссертации и её выводов.

Общее заключение

Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия и полностью удовлетворяет требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, то есть представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития физической химии научная задача: установлены физико-химические закономерности синтеза, термодинамики молекулярных и межфазных взаимодействий и магнитомеханических свойств феррогелей на основе полиакриламида и магнитных нано- и микрочастиц различной химической природы (металлы, простые и сложные оксиды, композиты металл@углерод).

Считаю, что автор диссертации, Михневич Екатерина Андреевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Бушкова Ольга Викторовна

05 сентября 2022 г.

доктор химических наук (1.4.4. Физическая химия), старший научный сотрудник, заведующая лабораторией перспективных функциональных материалов для химических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН),

E-mail: ovbushkova@rambler.ru; bushkova@ihim.uran.ru,

тел.: 8 (343) 362-30-36

Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук

Адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

E-mail: server@ihim.uran.ru,

тел.: 8 (343) 374-5219, факс: (343) 374-4495

сайт организации: <http://www.ihim.uran.ru/>

Подпись Бушковой Ольги Викторовны

заверяю,

директор ИХТТ УрО РАН

доктор химических наук



Кузнецов М.В.

05 сентября 2022 г.