

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию А.М. Румянцева «Влияние конкуренции электростатических и неэлектростатических взаимодействий на конформационное поведение полимерных сеток», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа А.М.Румянцева посвящена теоретическому изучению процессов, протекающих в полиэлектролитных гелях при их набухании в полярных и неполярных растворителях. Такие гели представляют большой интерес в качестве контейнеров для запасаания жидкостей (прежде всего воды), сорбентов для очистки сточных и оборотных вод предприятий, стимул-чувствительных систем для контролируемого высвобождения иммобилизованных веществ, реакционной среды для протекания различных химических реакций. В работе А.М.Румянцева предложен комплексный подход к анализу поведения набухающих гелей. В основе подхода лежит теоретическое описание конформационных перестроек в матрице геля при варьировании состава полимерной матрицы, полярности растворителя и типа низкомолекулярного противоиона. Полученные результаты сопоставлены с известными результатами экспериментальных исследований набухания полиэлектролитных гелей при изменении тех же параметров системы. Сравнительный анализ экспериментальных данных и теоретических результатов позволил автору разработать адекватную модель для описания набухания/коллпаса гелей в водных и органических растворителях, которая может быть использована для разработки методов синтеза и практического использования гелей на основе полиэлектролитов. Сказанное выше свидетельствует об актуальности и практической значимости работы А.М. Румянцева.

Рецензируемая диссертация состоит из введения, литературного обзора, двух глав с описанием и интерпретацией полученных автором результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 132 наименований. Помимо этого, диссертация содержит три дополнительных раздела: Благодарности, Приложение с оценкой упругости полимерных субцепей по Гауссу и Ланжевону, и Список опубликованных автором работ. Работа изложена на 102 страницах, включая теоретические зависимости, экспериментальные кривые и рисунки (иллюстрации).

В *Литературном обзоре* дан анализ основных теоретических подходов, используемых для количественного описания набухания пространственно сшитых полиэлектролитных гелей и ионной ассоциации в набухших гелях, и описаны результаты экспериментального исследования таких систем. Особое внимание автор уделил сравнению механизмов ионной ассоциации в высокомолекулярных (полимерных) и низкомолекулярных электролитах. В этом же разделе описаны особенности взаимодействия полиэлектролитных гелей с противоположно заряженным поверхностно-активными веществами (ПАВ), включая ионный обмен противоионов и уменьшение критической концентрации мицеллообразования внутри полиэлектролитного геля. В целом, автору удалось дать представление об актуальности выбранной тематики работы.

Экспериментальная часть представлена кратким описанием способов получения, характеристик и свойств гелей, поведение которых теоретически описывалось автором в соответствующих разделах диссертационной работы.

Основные результаты работы состоят в следующем.

1. Предложена теоретическая модель, описывающая влияние размера противоиона на поведение полиэлектролитного геля в полярном растворителе. В предложенной теории решающая роль отводится формированию ионных пар и мультиплетов внутри геля и их влиянию на профиль зависимости степени набухания от доли ионизованных групп в полимере. Описаны разные режимы набухания анионных гелей в присутствии катионных противоионов: «полиэлектролитный» для противоионов большого размера с прогрессивным увеличением степени набухания по мере увеличения доли ионизованных групп,

«иономерный» для противоионов малого размера с начальным набуханием и последующим коллапсом и «возвратный» для противоионов промежуточного размера с последовательно протекающими набуханием, коллапсом и новым набуханием при высоких степенях ионизации геля. Предложена теоретическая интерпретация полученных результатов.

2. Теоретически показано, что введение объемных гидрофобных заместителей в полимерную матрицу подавляет способность полимера формировать мультиплеты и стимулировать коллапс геля.

3. Развитие теории позволило автору сформулировать подход, количественно описывающий набухание сильно заряженных полиэлектролитных гелей. Показано, что в сильно набухшем геле значительная часть противоионов связана с зарядами на субцепях геля. Полученные автором теоретические выводы подтверждаются экспериментальными результатами набухания катионного геля в присутствии анионных протопионов различного размера.

4. Построена теория взаимодействия полиэлектролитного микрогеля с противоположно заряженными ПАВ с различной длиной гидрофобного радикала и зарядом полярной группы (одновалентными и мультивалентными ПАВ). Полученные результаты представляют очевидный интерес для разработки микроразмерных гелевых носителей амфифильных биологически активных веществ.

5. Дана интерпретация описанного ранее способа воздействия ультрафиолета на размер микрогелей, содержащих в своем составе фоточувствительный ПАВ. Свет вызывает изомеризацию азобензольной группы в молекуле ПАВ, что сопровождается гидрофобизацией ПАВ и уплотнением геля. Таким образом, появляется возможность с помощью света воздействовать на размер частиц микрогеля, что делает такой подход перспективным для биомедицинских приложений.

Замечания по диссертации А.М.Румянцева:

1. В ряде случаев при теоретическом анализе влияния степени ионизации геля на его размер автор использует линейный параметр – поперечную длину

образца геля, и сравнивает его с экспериментальными результатами по увеличению веса образца, то есть объемными характеристиками набухшего геля. Было бы целесообразно использовать во всех случаях один способ измерения степени набухания – объем (или вес) образца.

2. В текст диссертации следовало включить Экспериментальную часть в виде отдельного раздела с подробным описанием методик проведения экспериментов по оценке степени набухания полиэлектrolитных гелей, с которыми сравнивались оригинальные теоретические результаты автора.

Отмеченные недостатки не являются принципиальными и не влияют на общую положительную оценку работы.

Основой теоретической части работы является метод самосогласованного поля. Теоретические результаты работы подтверждаются результатами экспериментальных исследований, выполненных методами динамического светорассеяния и лазерного микроэлектрофореза, измерениями проводимости гелей и их весового анализа.

Научные выводы диссертационной работы А.М. Румянцева целесообразно использовать в научных исследованиях, проводимых на физическом и химическом факультетах МГУ имени М.В. Ломоносова, Институте элементоорганических соединений РАН (г. Москва) и других организациях.

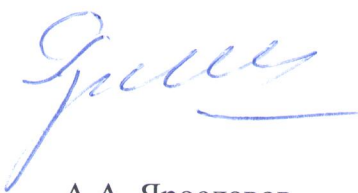
Научные результаты диссертации являются достоверными и новыми. Кандидатская диссертация А.М. Румянцева является научно-квалификационной работой, в которой автор предложил решение задачи, имеющей существенное значение для физики высокомолекулярных соединений, а именно: развил теорию конформационных переходов в полиэлектrolитных гелях и количественно описал процесс набухания/коллапса гелей в полярных и неполярных растворителях.

Основные результаты диссертационной работы отражены в автореферате и в четырех статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и в изданиях из перечня, рекомендованных Минобрнауки РФ, апробированы на семинарах и научных конференциях. Результаты четко и последовательно изложены в диссертации, на

рисунках приведены не только оригинальные теоретические, но и основные экспериментальные зависимости, с которыми проводилось сравнение теоретические результаты.

Считаю, что по объему проведенных исследований, степени обоснованности научных положений и выводов, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Артема Михайловича Румянцева соответствует критериям, установленным в «Положении о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова» от 27 октября 2016 года, а ее автор Артем Михайлович Румянцев несомненно заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Заведующий кафедрой
высокомолекулярных соединений
химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
чл.-корр. РАН, профессор
доктор химических наук


А.А. Ярослав

119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Ярославов Александр Анатольевич

тел.: +7 (495) 939-55-83

E-mail: yaroslav@genebee.msu.ru

<http://www.chem.msu.ru/rus/chair/vms/>

