

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертационной работе А.М. Румянцева

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

Диссертация А.М. Румянцева посвящена изучению свойства полиэлектролитных сеток. Рассматривается как случай макроскопических гелей, так и полимерных микрогелей, привлекающих в последнее время все большее внимание научного сообщества. Хотя набухание полиэлектролитных гелей и микрогелей исследуется в течение нескольких десятилетий, продолжают появляться новые экспериментальные результаты, и некоторые аспекты этой проблемы остаются не вполне изученными. К их числу относятся вопросы, связанные с набуханием сильно заряженных сеток, с влиянием типа противоиона сетки и присутствия в растворе ПАВ на равновесный объем (микро)геля. Две основные задачи, решаемые в диссертации: 1) о влиянии процессов ионной ассоциации внутри полиэлектролитных гелей на их набухание; 2) о взаимодействии ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) с противоположно заряженными полиэлектролитными микрогелями - являются актуальными и практически важными.

Диссертация обладает внутренним единством. Она состоит из краткого введения, литературного обзора, двух глав, содержащих оригинальные результаты работы, выводов, приложения и списка литературы, содержащего 132 наименования.

Во введении формулируется цель исследования и обосновывается постановка конкретных задач. Две части литературного обзора дают представление о современном состоянии каждой из проблем, которые рассматриваются в диссертации.

Оригинальные результаты работы изложены во второй и третьей главах.

Во второй главе теоретически рассматривается набухание полиэлектролитного геля и изучается вопрос о влиянии размера противоиона на характер набухания. Используется простейшая среднеполевая теория, учитывающая многообразие взаимодействий в системе.

В первой части второй главы автором показано, что в условиях растворителя низкой полярности размер противоиона ключевым образом влияет на то, в каком состоянии – набухом полиэлектролитном или сколлапсированном иономерном –

будет находиться гель, цепи которого содержат ионогенные группы. В зависимости от размера противоиона выделено три вида поведения геля при его ионизации:

- 1) обыкновенное полиэлектролитное набухание в случае крупного противоиона;
- 2) переход из полиэлектролитного в иономерный режим (коллапс геля) при ионизации в случае малого противоиона;
- 3) последовательные по мере ионизации переходы из полиэлектролитного режима в иономерный (коллапс геля) и обратно в полиэлектролитный (набухание геля) в случае противоионов среднего размера.

Полученные в работе теоретические результаты качественно согласуются с экспериментальными данными и позволяют их интерпретировать. Эффект возвратного набухания геля при росте доли ионизованных мономеров в геле теоретически объяснен впервые. Теория позволяет также описать и интерпретировать наблюдаемую в экспериментах зависимость свойств полиэлектролитного геля от качества растворителя, от состава образующих его цепей.

Я хочу высказать замечание или скорее пожелание по представлению очень интересных результатов, полученных уже в этой части диссертации. По-моему, на их основе естественно построить диаграмму (или диаграммы при разных исходных параметрах) состояния (режима) геля в координатах степень ионизации / размер контр-иона. Такая диаграмма, даже схематичная, очень полезна для понимания общей картины переходов между режимами. Это замечание – пожелание можно распространить и на результаты, представленные в других частях диссертации.

Вторая часть этой главы посвящена более детальному теоретическому описанию геля в полиэлектролитном режиме при высокой степени ионизации. Это потребовало ввести модифицированную модель, которая позволила учесть специфику связывания контр-ионов, разделив Маннинговскую ассоциацию и образование ионных пар. Теория позволила впервые объяснить зависимость степени набухания гелей от размера противоионов в полиэлектролитном режиме. Такой эффект многократно наблюдался экспериментально. Теория позволяет также интерпретировать наблюдаемую экспериментально немонотонность зависимости объема набухшего геля в полиэлектролитном режиме от содержания крупных противоионов, влияние полярности растворителя и степени сшивки геля на его набухание.

Развиваемая теория позволяет получить не только данные о содержании связанных противоионов, которые определяют размеры геля, но и содержание свободных противоионов, определяющих проводимость набухших полиэлектролитных гелей.

Результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, позволяя интерпретировать наблюдаемые в ряде случаев немонотонные зависимости.

Третья глава диссертации посвящена теоретическому описанию взаимодействия полиэлектролитного микрогеля с противоположно заряженным поверхностно-активным веществом. Автор ограничивает свое рассмотрение случаем относительно низких концентраций ПАВ, не превышающих критическую концентрацию мицеллообразования, и предлагает простую модель, которая предсказывает поведение системы по мере роста этой концентрации. Теоретически показано, что добавление в раствор ПАВ приводит к коллапсу микрогеля, его выпадению в осадок, а затем изменению знака его электрического заряда (перезарядке) и восстановлению дисперсионной стабильности. Исследованы влияние размера и заряженности микрогеля, а также заряда и гидрофобности ПАВ на амплитуду коллапса микрогеля и концентрацию ПАВ, при которой она происходит. Рассматривая цис- и транс-изомеры светочувствительного ПАВ как ПАВ с различной гидрофобностью, автор теоретически объясняет принцип реализованного ранее в экспериментальных исследованиях контроля размера микрогеля в растворе такого ПАВ с помощью облучения раствора.

В целом, результаты диссертационной работы вносят существенный вклад в науку о полиэлектролитах. Они могут быть использованы в теоретических и экспериментальных исследованиях полиэлектролитных гелей и микрогелей, проводимых в МГУ, СПбГУ, Институте высокомолекулярных соединений РАН, Институте элементоорганических соединений РАН.

По результатам работы Румянцевым А.М. опубликовано 4 статьи в международных журналах, индексируемых в WoS, и 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Автореферат правильно и в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

У меня нет принципиальных замечаний по работе. Выше уже была высказана рекомендация по построению диаграмм состояния. Диссертация хорошо написана, так что у меня есть лишь мелкие замечания по тексту. Приведу несколько. Так на стр.26 указано, что в ссылках [69, 70] исследована ПМАК, а из списка литературы следует ПАК. Для метанола на стр.21 принят параметр $u=3.5$, а на стр.37 $u=2.4$. На стр.28 дана ссылка на рис.2.3 вместо 2.2.

В целом по своей актуальности, новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа Румянцева Артема Михайловича «Влияние конкуренции электростатических и неэлектростатических взаимодействий на

конформационное поведение полимерных сеток» соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, установленным в «Положении о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова» от 27 октября 2016 года. Ее автор А.М. Румянцев несомненно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

главный научный сотрудник

Института высокомолекулярных соединений РАН

доктор физико-математических наук, профессор,

заслуженный деятель науки РФ

Т.М. Бирштейн

199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. 31, Россия

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН)

Бирштейн Татьяна Максимовна

E-mail: birshstein@imc.macro.ru

тел. +7 (812) 328-8542

www.macro.ru

