

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

**на диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Квятковского Александра Львовича
на тему: «Реологические свойства и структура полимероподобных мицелл поверхностно-активного вещества в солевых растворах и их комплексов с незаряженным линейным полимером»
по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения**

Диссертация А.Л. Квятковского посвящена исследованию влияния неорганических солей и незаряженных линейных макромолекул на реологическое поведение и структуру водных растворов червеобразных мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ). Практический интерес к таким системам продиктован широким спектром приложений таких ПАВ, в первую очередь, в качестве «умных полимеров» в нефтяной и косметической промышленности. Полученные ранее научные результаты, как оказалось, не ограничены существующими представлениями о природе формирования линейных и разветвленных червеобразных мицелл, но, напротив, требуют своего развития. Это, в частности, относится к ранее не изученным явлениям, связанным с ролью солей различной валентности в структурообразовании катионных ПАВ и их отклике на внешние динамические воздействия. Также важное значение имеет задача об усилении механических свойств червеобразных мицелл. Перспективы ее решения связывают с «армированием» подобных мицелл путем внедрения в них полимеров. Данная непростая задача усложняется, однако, вследствие плохой термодинамической совместимости ряда таких комплексов. Отмеченные проблемы были рассмотрены в рецензируемой диссертационной работе, что свидетельствует о ее несомненной научной и практической актуальности.

Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждение результатов, выводов и списка литературы из 133 наименований. Материал изложен на 144 страницах, содержит 78 рисунков и 4 таблицы.

Во введении сформулированы актуальность и цель работы, ее фундаментальная и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, критерии достоверности полученных результатов.

В первой главе дается обстоятельный обзор литературы по теме диссертации, в котором приведены физические представления об условиях формирования мицелл ПАВ червеобразной формы, приводятся определяющие соотношения для времени жизни и средней длины таких образований, анализируются особенности вязкоупругого отклика

длинных и коротких мицелл, обсуждается взаимосвязь модуля упругости системы со средней и персистентной длинами мицелл. Анализируются полученные ранее результаты по воздействию одновалентных и гидротропных солей на структуру и вязкие свойства растворов ПАВ, эффекты со стороны контр- и ко-ионов. Подробно освещаются работы по исследованию взаимодействия полимеров с растворами червеобразных мицелл ПАВ и реологические свойства таких систем. В заключительном параграфе приводится обоснованная постановка задач, решаемых в диссертационной работе.

Во второй главе диссертации подробно описываются объекты исследования, способы приготовления образцов, а также экспериментальные методы исследования. Обращает на себя внимание разнообразие физических испытаний исследованных систем. Среди них – 1) реометрия, 2) малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН), 3) динамическое и статическое рассеяние света, 4) криогенная просвечивающая электронная микроскопия, 5) импульсный ЯМР, 6) УФ-спектроскопия. Совокупность этих методов, в конечном счете, позволила убедительно ответить на поставленные в диссертации вопросы.

В первой части третьей главы подробно обсуждаются полученные результаты о влиянии солей различной валентности на реологическое поведение червеобразных мицелл катионного ПАВ на примере ЭГАХ (эруцил бис(гидроксиэтил)метиламмоний хлорида). Полученные в работе данные подтверждают представления о роли контр-ионов (анионов соли) в увеличении контурной длины таких мицелл за счет компенсации электростатического отталкивания положительно заряженных головок ПАВ в их короне. В диссертации это убедительно доказано методом МУРН, который показал, что радиус поперечного сечения R_g и масса ПАВ M_L на единицу длины мицелл не зависят от типа соли, в то время, как M_L возрастает с увеличением концентрации контр-ионов. Кроме того, методом крио-ПЭМ было подтверждено ранее высказанное предположение о взаимосвязи начала ветвления червеобразных мицелл с изломом кривой зависимости нулевой вязкости от концентрации солей. С другой стороны, в диссертации впервые доказано, что при достаточно большой концентрации солей рост длины мицелл катионного ПАВ ограничивается за счет влияния ко-ионов. При этом наибольший эффект достигается для одновалентных катионов K^+ , тогда как двух- и трехвалентные катионы Ca^{+2} и La^{+3} слабо влияют на контурную длину мицелл. Этот результат находится в согласии с недавними теоретическими исследованиями.

Во второй части третьей главы рассматриваются вопросы взаимодействия незаряженного линейного полимера П4ВП [поли(4-винилпиридина)] с червеобразными мицеллами анионного ПАВ олеата калия в водных растворах KCl. С этой целью в работе была экспериментально определена область сосуществования полимера и ПАВ в

зависимости от концентраций этих веществ. Показано, что увеличение молекулярного веса полимера приводит к сужению области растворимости, что согласуется с известными результатами. Методом ЯМР установлено, что пиридиновое кольцо П4ВП локализовано между гидрофильной короной и гидрофобным ядром мицелл олеата калия. Данный вывод полностью согласуется с результатами, полученными методом атомистического компьютерного моделирования (Дормидонтова, США). Методом МУРН с вариацией контраста был измерен поперечный радиус R_g мицелл и молекулярная масса M_L ПАВ на единицу длины насыщенных комплексов ПАВ-полимер. Показано, что мицеллы сохраняют свою цилиндрическую форму с радиусом R_g , равным радиусу мицелл чистого олеата калия, тогда как M_L падает с увеличением концентрации полимера. Это указывает на более рыхлую упаковку ПАВ в комплексе с полимером, чем в его отсутствии. Последнее может служить объяснением существования «слабых точек», благоприятствующих разрыву мицелл. Методом крио-ПЭМ было также установлено, что в комплексе с полимером мицеллы олеата калия имеют множество разветвлений, что отличает их от водных растворов ПАВ без полимера. Важным результатом работы является определение персистентной длины полимера в комплексе с анионным ПАВ. Методом МУРН было установлено, что измеренная персистентная длина П4ВП в 4 раза больше персистентной длины этого полимера в диметилсульфоксиде. Этот результат является следствием взаимодействия полимера с ПАВ, которое приводит к усилению жесткости полимерных цепей, и находится в соответствии с независимыми данными компьютерного моделирования.

В заключительной части третьей главы исследовались реологические свойства червеобразных мицелл ПАВ олеата калия при разных концентрациях внедренных в них П4ВП разной молекулярной массы. Основным результатом является доказательство того, что длина червеобразных мицелл растет лишь до некоторой пороговой концентрации полимера, выше которой длина мицелл падает. Доказывается, что удлинение мицелл обусловлено связыванием соседних мицелл полимерной цепью. Такое связывание вызвано пониженной плотностью ПАВ в области, содержащей полимер. При этом на концах этих участков формируются т.н. слабые точки, увеличивающих вероятность разрыва мицелл. Конкуренция процессов связывания и разрывов мицелл в слабых точках определяет их равновесную длину. Полученные выводы подтверждаются методом крио-ПЭМ и данными молекулярно-динамического моделирования.

Диссертация не лишена некоторых недостатков.

1) В параграфе III.1.2 на стр. 82 соискателем при объяснении меньшей длины червеобразных мицелл в случае сильного экранирования одновалентной солью KCl, чем в

случае мультивалентных солей CaCl_2 и LaCl_3 , ссылается на молекулярно-термодинамическую теорию, в которой используется непривычный тип взаимодействия - «дисперсионное». В чем суть такого взаимодействия?

2) Почему исследования влияния типа соли проводили с катионным ПАВ, а исследование влияния полимера - с анионным ПАВ?

3) В параграфе III.2.2 методом статического светорассеяния была определена средневесовая молекулярная масса комплексов ПАВ-полимер, насыщенных поли(4-винилпиридин)ом молекулярной массы 77000 г/моль. Однако в диссертации этот метод почему-то не нашел применение при определении молекулярной массы комплексов насыщенных полимером большей молекулярной массы (228000 г/моль). Было бы уместно оценить причину неприменимости метода светорассеяния к таким комплексам.

4) Во второй части третьей главы диссертации было показано, что в насыщенных комплексах анионного ПАВ с относительно короткими макромолекулами (77000 г/моль) на одно мономерное звено полимера приходится 0.9 молекул олеата калия, тогда как для более длинных макромолекул (228000 г/моль) это число заметно больше и составляет 2.6. С другой стороны, методом малоуглового рассеяния нейтронов было установлено, что персистентная длина обоих макромолекул комплексах с олеатом калия одинакова и примерно равна 3.2 нм. Это удивительно поскольку можно было ожидать, что увеличение плотности ПАВ в насыщенном комплексе с полимером должно приводить к росту персистентной длины, как это имеет место, например, в случае графт-полимеров. Представляет интерес объяснить физические причины таких результатов.

5) На стр. 129 последней главы диссертации автором предлагается использовать полученные в работе армированные полимером гибридные мицеллы в качестве противотурбулентных присадок. Однако автор не объясняет, в чем заключается преимущество подобных структур по сравнению с растворами макромолекул или червеобразных мицелл ПАВ, которые в настоящее время активно используются в таких практических задачах.

Необходимо отметить, что приведенные замечания не носят принципиального характера и потому не сказываются на высокой оценке рецензируемой диссертационной работы. Полученные в ней результаты являются научно обоснованными и оригинальными. Их достоверность не вызывает сомнения и подтверждается высокой воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, молекулярно-динамическим моделированием, а также согласованностью с ранее установленными закономерностями.

Основные результаты изложены в трех статьях, опубликованных в высокорейтинговых международных журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus и 12 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения (по физико-математическим наукам), удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно п. 3.1 этого Положения. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Соискатель Квятковский Александр Львович безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник,
Отдел полимеров и композиционных материалов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт химической физики Российской Академии наук

ПАТЛАЖАН Станислав Абрамович

27 ноября 2018 г.

Контактные данные:

тел.: 7(916)1006209, e-mail: sapat@yandex.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4,
ФГБУН Институт химической физики Российской Академии наук,
Отдел полимеров и композиционных материалов
Тел.: +7(495)9397770; e-mail: sapat@polymer.chph.ras.ru



Собственноручную подпись
сотрудника Патлажана С.А.
удостоверяю
Секретарь