

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию

Тимошена Кирилла Александровича на тему: «Пленки фуллерена

C_{60} и его производных на границе жидкость – газ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10. Коллоидная химия.

Уникальные свойства и широкий спектр возможностей применения фуллеренов и их производных в различных областях промышленности (материалы для микро- и оптоэлектроники, полимерные наполнители, модификаторы бетонов, красок, смазочных материалов и др.) и медицины (противомикробные и противоопухолевые средства, ингибиторы ферментов, матрицы для адресной доставки лекарств) в последнее время вызвали повышенный интерес к исследованиям коллоидно-химических характеристик таких материалов в водных средах и на границах раздела фаз. Важными проблемами, которые приходится решать при создании технологий использования фуллеренов и их производных, являются разработка методов получения тонких пленок с регулярной структурой из содержащих фуллерены материалов на различных поверхностях, а также методов повышения концентрации фуллеренов в водных системах путем их химической модификации. Поэтому рассматриваемая диссертационная работа, посвященная исследованиям процессов формирования и характеристик пленок фуллерена C_{60} и его производных, смешанных пленок C_{60} с амфифильными веществами, а также пленок микроагрегатов фуллерена C_{60} на границе раздела раствор – воздух, является, безусловно, **актуальной**.

В качестве объектов исследования были выбраны адсорбционные и нанесенные пленки фуллерена C_{60} и его производных. Анализ результатов измерений динамических характеристик адсорбционных пленок фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$ показал, что его медленная адсорбция в поверхностном слое определяется электростатическим барьером. Уменьшение заряда молекул при переходе к $C_{60}(OH)_{20}$ приводит к уменьшению времени установления адсорбционного равновесия, увеличению поверхностной активности и росту поверхностной упругости. Для обоих исследованных фуллеренолов характерно образование микроагрегатов в поверхностной пленке, содержащих несколько слоев молекул. Количество гидроксильных групп в молекуле фуллеренола, то есть степень его гидрофобности, сказывается и на изменениях реологических характеристик адсорбционного слоя при колебаниях площади поверхности – для слоя $C_{60}(OH)_{20}$ характерна большая хрупкость, сжатие поверхностного слоя приводит к падению

динамической поверхностной упругости, тогда как для $C_{60}(OH)_{30}$ поверхностная упругость увеличивается после сжатия. Непрерывные колебания площади поверхности приводят к снижению упругости поверхности в результате частичного разрушения адсорбционного слоя. Установлено, что поведение исследованных поверхностных слоев фуллеренолов напоминает поведение поверхностных слоев, состоящих из твердых наночастиц.

Исследования адсорбционных пленок более гидрофобного, по сравнению с фуллеренолами, карбоксифуллерена $C_{60}(C(COOH)_2)_3$ показали, что его поверхностная активность значительно превышает поверхностную активность фуллеренолов. Это приводит к уменьшению времени установления адсорбционного равновесия, отсутствию индукционного периода на временных зависимостях поверхностных свойств пленок и меньшей хрупкости адсорбционных слоев, что отражается в реологических параметрах границы раздела фаз – адсорбционная пленка карбоксифуллерена имеет жидкоподобную природу. Установлено, что пленка $C_{60}(C(COOH)_2)_3$ также содержит поверхностные агрегаты, размеры и количество которых увеличиваются в процессе адсорбции.

Основное внимание при исследовании нанесенных пленок было уделено сопоставлению характеристик пленок немодифицированного фуллерена C_{60} , поли-N-изопропилакриламида (ПНИПАМ) и поливинилпирролидона (ПВП) со свойствами смешанных пленок C_{60} +ПНИПАМ и C_{60} +ПВП. Обнаружена высокая устойчивость мультислойных пленок фуллерена C_{60} на водной субфазе по отношению к механическим деформациям, что связано с сильной адгезией пленки к воде. Исследования изотерм поверхностного давления и поверхностной упругости от мольного соотношения полимер/фуллерен показали, что при малых поверхностных давлениях реологические характеристики определяются свойствами амфифильного полимера, рост поверхностного давления приводит к появлению области, в которой поверхностная упругость определяется фуллереном. Установлено, что введение в поверхностный слой амфифильных полимеров не приводит к заметному изменению его микроморфологии, однако смешанные пленки более гладкие, что может быть связано с образованием полимерной оболочки вокруг поверхностных микроагрегатов C_{60} . Большое внимание уделено анализу структурных изменений нанесенных пленок фуллерен C_{60} /амфифильный полимер при сжатии пленки практически до ее коллапса. Полученные результаты показали, что характеристики смешанных пленок C_{60} /полимер при высоком поверхностном давлении, как и пленок C_{60} , обусловлены их сильной адгезией к воде, вызванной гидроксильрованием обращенного к воде слоя фуллерена.

В работе также проведены исследования нанесенных на водную поверхность пленок из микроагрегатов C_{60} в виде стержней (MCC_{60}) и нанотрубок (HTC_{60}). Поверхностные характеристики пленок (MCC_{60}) оказались близкими к таковым для фуллерена C_{60} , тогда как для поверхностных слоев, сформированных их HTC_{60} , наблюдались существенные отличия. На изотермах сжатия - растяжения для поверхностного слоя HTC_{60} , появляется плато, а максимальное значение динамической поверхностной упругости этих слоев падает практически в 3 раза по сравнению с C_{60} .

Научная новизна работы К.А. Тимошена определяется как выбором объектов и методов исследования, так и полученными результатами. Впервые были исследованы и сопоставлены структура, равновесные и динамические характеристики адсорбционных пленок карбоксилированного и полигидроксилированных производных фуллерена C_{60} . Установлено, что скорость образования адсорбционного слоя, его поверхностная активность и динамическая поверхностная упругость определяются видом функциональных групп производных фуллерена C_{60} , но для всех исследованных моносистем получены макроскопически однородные поверхностные слои, которые на микроуровне неоднородны и содержат поверхностные микроагрегаты, образующиеся за счет структурных преобразований в поверхностном слое жидкости. Высказаны предположения о механизмах образования адсорбционных пленок различного состава. Исследования нанесенных пленок немодифицированного фуллерена C_{60} и его смешанных пленок с амфифильными полимерами показали, что на поверхности образуются нерегулярные полислои, структура и свойства которых зависят от поверхностного давления. Показано, что смешанный слой фуллерен C_{60} /амфифильный полимер при низких поверхностных давлениях состоит из двух несмешивающихся поверхностных фаз. На основании анализа результатов исследований характеристик нанесенных пленок, сформированных из микроагрегатов фуллерена, установлено, что для поверхностного слоя из нанотрубок фуллерена на кривых сжатия - растяжения появляются участки, свидетельствующие о фазовом переходе от монослоя практически не взаимодействующих нанотрубок к сплошной концентрированной поверхностной фазе с большим числом контактов между нанотрубками.

Фундаментальная и практическая значимость работы заключается в том, что получены и исследованы свойства (кинетика адсорбции и поверхностная активность производных фуллерена, взаимодействие фуллерена с полимерами на межфазной границе) систем, моделирующих поведение фуллерена C_{60} и его производных у поверхности биологических мембран, что имеет большое значение для понимания механизма

процессов переноса этих веществ через клеточные мембраны при их использовании в медицине. Поэтому полученные К.А. Тимошеным результаты важны для прогнозирования эффективности имеющихся и направленного синтеза новых медицинских препаратов на основе фуллерена. Необходимо также отметить, что разработанные подходы к формированию стабильных поверхностных пленок производных фуллеренов на водной поверхности могут быть использованы для получения методом Ленгмюра – Блоджетт регулярных мультиструктур с заданными параметрами, пригодных для создания оптических устройств.

Большой объем выполненных на современном научном оборудовании экспериментальных исследований, связанных с определением поверхностных характеристик моно- и смешанных пленок фуллерена C_{60} и его производных (измерения поверхностного натяжения, поверхностного давления и динамической поверхностной упругости, микроскопия под углом Брюстера, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и др.), а также согласованность экспериментальных данных полученных независимыми методами, обеспечивают **достоверность полученных результатов.**

По работе можно сделать следующие замечания.

1. Какова размерная граница между макроскопической однородностью и микроскопической неоднородностью полученных пленок различного химического состава?
2. Необходимо пояснить выбор концентраций компонентов при получении адсорбционных пленок, а также состава и количества смесей, которые использовались для формирования нанесенных пленок.
3. В уравнение Стокса-Эйнштейна входит вязкость жидкости. Какую величину динамической вязкости использовали и насколько можно считать, что молекула фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$ полностью смачивается? Делались ли попытки расчетов для других исследованных систем?
4. Сначала автор пишет, что «Карбоксифуллерен, в отличие от гидроксифуллеренов, характеризуется высокой поверхностной активностью, и образует жидкоподобные слои...» (стр. 6), а затем на стр. 72 о пленке фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$ говорится «Адсорбированный слой восстанавливает свою однородность в течение следующих нескольких минут, что указывает на жидкоподобные свойства пленки».

5. Было бы полезно представить графическое сопоставление результатов измерений характеристик полученных в одинаковых условиях адсорбционных пленок исследованных гидроксифуллеренов и карбоксифуллерена, что позволило бы проследить влияние как химического состава, так и поверхностной активности на структуру и реологию границы раздела фаз.
6. «Эти различия могут быть связаны в основном с вариациями поверхностной плотности производных фуллерена» (стр. 93). Что имеется в виду? Каковы причины того, что «Упаковка молекул карбоксифуллерена в поверхностном слое предположительно является промежуточной между упаковкой двух исследованных фуллеренолов с разным числом гидрофильных групп»?
7. Исследования кривых растяжения-сжатия для адсорбционных пленок карбоксифуллерена показали, что «Сжатие адсорбционной пленки карбоксифуллерена не приводит к его полному растворению» (стр. 97), то есть какое-то растворение происходит. При этом для нанесенных пленок карбоксифуллерена автор пишет, что «В этом случае растворение карбоксифуллерена в объемной фазе, по-видимому, ограничивается значительным десорбционным барьером» (стр. 98. Какова природа этого барьера?), а затем утверждает, что «нанесение пленки сопровождается растворением карбоксифуллерена в субфазе и только часть его остается на поверхности» (стр.98).
8. Возможно, отсутствие обычного раздела «Выводы» привело к тому, что не сформулированы условия получения стабильных моно- и смешанных пленок фуллерена C_{60} и его производных с заданной структурой, что было бы полезно в практическом отношении.
9. Русский язык, к сожалению, оставляет желать лучшего. Например, «Поверхностные свойства медленно растут...», а потом «Начало снижения поверхностных свойств совпадает с возобновлением колебаний после перерыва...»; «падение поверхностных свойств» и др.
10. Хватает и небрежностей в оформлении – в названии диссертации C_{60} , «поли-н-изопропилакриламид» вместо, по-видимому, поли-N-изопропилакриламида и др.

Работа состоит из введения, четырех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, поверхностные свойства растворов производных фуллерена C_{60} , свойства пленок смеси фуллерена C_{60} с амфифильными полимерами и пленок микроагрегатов C_{60} на водной поверхности), заключения и списка цитируемой литературы. Литературный обзор

полностью отражает современное состояние исследований, относящихся к тематике диссертации К.А. Тимошена – в списке литературы приведены ссылки на 221 источник. Полученные результаты хорошо представлены научному сообществу – опубликовано 4 статьи в рецензируемых международных изданиях и тезисы 5 докладов (в том числе трех устных) на российских и международных конференциях. Сделанные замечания не снижают общего хорошего впечатления о представленной диссертации.

Диссертация Тимошена Кирилла Александровича на тему: «Пленки фуллерена C_{60} и его производных на границе жидкость – газ» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Тимошен Кирилл Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10. Коллоидная химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Председатель диссертационного совета,
доктор химических наук, старший научный сотрудник,
профессор Кафедры коллоидной химии,
Института химии Санкт-Петербургского государственного
университета



Л.Э. Ермакова
29.10.2024 г.