

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Шляхтина Андрея Владимировича** "**Влияние среды на реакционную способность мономеров в синтезе полилактидов и сополимеров акрилонитрила**", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия, 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертационное исследование А. В. Шляхтина посвящено исследованию процессов полимеризации и сополимеризации акрилонитрила и процесса синтеза полилактида из лактида в сверхкритических условиях (в среде сверхкритических флюидов). Актуальность темы исследования обусловлена, в первую очередь, возросшим, в настоящее время, интересом к экологически безопасным процессам химического производства. Применение в качестве растворителей сверхкритических флюидов (СКФ), рассматриваемых как альтернатива стандартным органическим растворителям, позволяет в различных химико-технологических процессах добиваться выполнения самых строгих экологических требований. В работе диссертантом был использован получивший наиболее широкое распространение диоксид углерода, а также трифторметан и хлордифторметан.

Представленная работа направлена на использование СКФ в двух химически различных процессах, однако следует отметить целостный характер работы, поскольку оба направления объединены общим методическим подходом. Как справедливо отмечает автор во введении к работе, оба направления (полимеризация акрилонитрила и лактида) имеют богатую химическую историю. Действительно, получение полиакрилонитрила в своей истории насчитывает уже более 100 лет, включая длительный период промышленного производства. Длительное время полиакрилонитрил находит основное применение в текстильной промышленности, однако, в последнее время, интерес к нему сильно возрос из-за его применения в производстве углеродного волокна. Синтез и использование полилактида – принципиально более молодая область, бурное развитие которой связано с экологически привлекательными свойствами этого полимера. Следует отметить, что оба направления развивались с использованием традиционных методик полимеризации и традиционных растворителей, причем выбор растворителя в процессах получения и обработки полиакрилонитрила является

критическим для свойств получаемого из него волокна. Кроме того, оба направления имеют целый ряд нерешенных проблем, в первую очередь, методического свойства, связанных с трудностями надежного получения полимеров и сополимеров лактида и акрилонитрила, обладающих необходимыми для технологического потребителя свойствами. В этой связи следует особо отметить практическую значимость рецензируемой работы. Как принципиально важные практические приложения данного исследования я бы отметил переход от традиционных растворителей к СКФ и разработку подходов к получению полиакрилонитрила, удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к прекурсорам углеродного волокна.

Поиск новых методических решений потребовал от диссертанта проработки целого ряда проблем, связанных с проведением эксперимента. Например, подбор наиболее удачного сомомера для получения сополимеров акрилонитрила. Особо следует отметить выполненное исследование растворимости, используемых автором, сомомеров полимеризации акрилонитрила (производных итаконовой кислоты) в сверхкритическом диоксиде углерода, а также аналогичное исследование растворимости DL- и L-лактидов в трифторметане и хлордифторметане. Подобное внимание к деталям эксперимента характеризует диссертанта как прекрасного экспериментатора. Действительно, в работе впервые использовались многокомпонентные системы, включающие как растворимый в диоксиде углерода акрилонитрил, так и производные итаконовой кислоты, растворимость которых в данных условиях была *a priori* не очевидна. Растворимость всех компонентов системы в СКФ определяет её гомогенный характер, что может оказаться не столь принципиальным при проведении гомополимеризации, но становится безусловно критичным при проведении сополимеризации акрилонитрила с различными сомомерами, а именно такие процессы наиболее актуальны для получения прекурсоров углеродного волокна. Автор успешно преодолел все методические сложности, что и позволило решить поставленную задачу: получение в среде СКФ сополимеров акрилонитрила, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к прекурсорам углеродного волокна.

Вторая часть диссертационной работы посвящена полимеризации лактидов под действием основных органических реагентов, а также катализаторов на основе органилфосфатов РЗЭ. Здесь автором были использованы два подхода – полимеризация в среде традиционных органических растворителей (хлористый метилен, толуол), а также полимеризация в среде СКФ, отметим, что последний подход не применялся ранее для использованных диссертантом катализаторов.

Диссертационная работа построена традиционно, обсуждению основных результатов работы предшествует литературный обзор, состоящий, в соответствии со структурой диссертации, из трех частей: полимеры на основе акрилонитрила, полилактиды и особенности сверхкритического состояния вещества. Литературный обзор диссертации хорошо написан и легко читается. Возможно, более логично было бы начать обзор литературы с раздела, касающегося особенностей СКФ и помещенного в конец литературного обзора. В целом, литературный обзор не только дает достаточно полное представление о современном уровне достижений в этой области, но и содержит базовую информацию по каждой из трех упомянутых проблем, делая содержание доступным любому читателю, а не только узкому специалисту в данной области.

Достоверность данных представленной работы не вызывает сомнений, для характеристики полученных соединений использован комплекс современных физико-химических методов включая ЯМР и ИК спектроскопию, для вновь синтезированных высокомолекулярных соединений также использовалась гель-проникающая хроматография, для образцов гомо- и сополимеров акрилонитрила - сканирующая электронная микроскопия и дифференциальная сканирующая калориметрия.

Представленная работа не вызывает замечаний принципиального характера. Следует высказать лишь некоторые незначительные замечания, связанные, главным образом, со стилем изложения материала и способом его представления.

На стр. 52 метод ЯМР называется прямым методом, каковым он в действительности не является, речь идет о нестандартном методе. На стр. 79 диссертации и стр. 20 автореферата «...путем введения в молекулу DBU объемного фрагмента, затрудняющего конформационные переходы и приводящего к появлению планарной хиральности...». Употребление термина планарная

хиральность в данном случае некорректно, так как речь идет о появлении асимметрического атома углерода, то есть хирального центра, а не планарной хиральности.

Значения молекулярной массы полимеров в таблицах указаны как кратные 10^3 , должно быть 10^{-3} . Опечатка в формуле на стр. 49. На стр. 90 1,5,7-триазабицикло[4,4,0]дец-5-ен назван 1,5,7-триазабицикло[4,4,0]додец-5-еном.

Следует отметить также неудачное употребление некоторых терминов и выражений в тексте работы: «биомедицина» стр. 24, «прорыв в эффективности» стр. 44.

Высказанные замечания носят частный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 1 тезисы доклада, одна статья находится в печати. Публикации и автореферат полностью отражают основное содержание и результаты диссертации.

На основании вышеизложенного считаю, что рецензируемая работа по своей актуальности, научной и практической значимости достигнутых результатов соответствует критериям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»; а именно, в ней содержится решение важной задачи органической химии и химии высокомолекулярных соединений - найдены новые катализаторы полимеризации лактидов, в том числе в альтернативных сверхкритических средах, а также найдены условия получения в сверхкритических средах сополимеров полиакрилонитрила – прекурсоров высокопрочного углеродного волокна. Диссертант, Шляхтин Андрей Владимирович безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия, 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Заведующий кафедрой химии Института естественных наук
Московского Городского Педагогического Университета,
кандидат химических наук, доцент

24 марта 2014 г.



Ройтерштейн Д.М.

