

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Юлусова Виталия Витальевича «Закономерности образования сополимеров из мономеров разной активности в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки.

Методы контролируемой радикальной полимеризации, бурно развиваемые в последние годы во всем мире, обладают двумя несомненными достоинствами по сравнению с классической радикальной полимеризацией. Это, во-первых, возможность создания хорошо охарактеризованных полимеров по молекулярной массе и, во-вторых, богатые возможности по конструированию макромолекул разной структуры и архитектуры: блок-, привитых, звездообразных полимеров, полимерных щеток, и т.д.

Цель диссертационной работы Юлусова В.В. заключается в исследовании общих закономерностей образования сополимеров из мономеров винилового ряда (стирол – *n*-бутилакрилат, стирол – *трет*-бутилакрилат, стирол – акриловая кислота, стирол – винилацетат, *n*-бутилакрилат – винилацетат и *трет*-бутилакрилат – винилацетат) в присутствии тритиокарбонатов, в обосновании выбора условий для проведения контролируемого синтеза сополимеров заданного состава и строения, а также в изучении влияния строения цепи на их физико-химические свойства.

Работа Юлусова В.В. продолжает серию систематических исследований, проводимых на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ им. М.В.Ломоносова в данной области науки, и находится в русле мировых тенденций. До сих пор в центре внимания находились аспекты, связанные с механизмом и кинетическими особенностями синтеза различных гомополимеров в присутствии агентов обратимой передачи цепи (ОПЦ). Закономерности сополимеризации в подобных системах

почти не изучались. Работа Юлусова является первой в новой серии работ по изучению сополимеризации мономеров, сильно различающихся по реакционной способности, проводимой по механизму ОПЦ под действием третиокарбонатов. В связи с этим актуальность тематики не вызывает сомнения.

**Научная новизна** работы Юлусова В.В. вполне очевидна. Она заключается в том, что для нескольких пар виниловых мономеров найдены условия проведения радикальной сополимеризации по псевдоживому механизму в присутствии агентов ОПЦ до глубоких степеней превращения. На нескольких примерах показано, что подход, использованный автором, может быть применен для синтеза терполимеров и сополимеров разной микроструктурой цепи (статистические, блочные, градиентные и их комбинации).

**Практическая значимость работы.** Показана принципиальная возможность получения в присутствии агентов ОПЦ узкодисперсных блок-сополимеров, из которых практически наиболее интересны блок-сополимеры, содержащие гидрофильный и гидрофобный блоки, например: поли(стирол-блок-акриловая кислота) и поли(бутилакрилат-блок-поливиниловый спирт).

**Структура работы.** Диссертационная работа Юлусова В.В, изложена на 147 страницах, содержит 71 рисунок, 11 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 197 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность темы, дано краткое изложение принципа использования ОПЦ-агентов при проведении контролируемой радикальной полимеризации (КРП), сформулирована цель работы и подчеркнута ее новизна

**В литературном обзоре** кратко суммированы имеющиеся в литературе сведения о процессах живой сополимеризации по анионному и катионному механизму, псевдоживой радикальной сополимеризации в

присутствии инициаторов, полимеризации в присутствии обратимых ингибиторов типа нитроксильных радикалов, а также по механизму сополимеризации с переносом атома. Специальный раздел обзора посвящен работам немногочисленным работам по сополимеризации по механизму обратимой передачи цепи.

**Экспериментальная часть** содержит достаточно подробное описание исходных веществ, методик синтеза полимерных ОПЦ-агентов, а также синтеза сополимеров стирол/бутилакрилат, стирол/трет-бутилакрилат, стирол/акриловая кислота, винилацетат/*n*-бутилакрилат, винилацетат/трет-бутилакрилат, терполимеров стирол/*n*-бутилакрилат/трет-бутилакрилат. Описаны методики получения амфифильных блок-сополимеров гидролизом синтезированных сополимеров, содержащих блоки винилацетата или *трет*-бутилакрилата. Приводится краткое описание использованных в работе инструментальных методов: определение молекулярной массы методом ГПХ, исследование кинетики полимеризации методом калориметрии в изотермическом режиме, турбидиметрическое титрование, измерение поверхностной энергии синтезированных образцов методом смачивания, ИК-спектроскопия. Использованный автором работы набор инструментальных методов широк, вполне соответствует поставленным в работе задачам и свидетельствует об эрудиции диссертанта и об его хороших методических навыках.

**В части «Результаты и обсуждение»** представлены основные полученные автором научные результаты.

В первой части автором исследована сополимеризация стирола и *n*-бутилакрилата в присутствии дибензилтретиокарбоната. Установлено, что в присутствии ОПЦ-агента и термического инициатора процесс, в отличие от классической полимеризации, проходит без гель-эффекта и дает узкодисперсные сополимеры. В этой части работы автором синтезировано более 20 образцов сополимеров, различающихся микроструктурой цепи: статистические, блочные, градиентные. Методом ДСК исследована

фазовая морфология образцов, исследовано влияние термолиза на изменение ММ и ММР, а также влияние состава на поверхностную энергию пленок. Детально исследовано изменение ММ и брутто-состава с конверсией. Разработана методика частичной деструкции цепей в присутствии избытка радикального инициатора с целью определения места расположения агента ОПЦ. С ее помощью установлено, что цепь растет в обе стороны, при этом состав цепи изменяется от концов к центру.

Вторая часть обсуждения результатов состоит из двух разделов, первый посвящен синтезу амфифильных сополимеров стирола и акриловой кислоты в присутствии дибензилтретиокарбоната, второй – исследованию их свойств. Найден режим, позволяющий реализовать псевдоживой механизм сополимеризации. При этом образуется градиентный сополимер, на низких конверсиях идет обогащение сополимера акриловой кислотой, при росте цепи концы обогащены акриловой кислотой, а середина – звеньями стирола. Исследована также сополимеризация стирола и акриловой кислоты в разных средах под действием низкомолекулярного и полимерного ОПЦ-агента, а также терполимеризация стирола с *n*- и *трет*-бутилакрилатом. Разработана методика кислотного гидролиза сополимеров для перевода звеньев *трет*-бутилакрилата в звенья акриловой кислоты и исследованы некоторые физико-химические свойства синтезированных 15 сополимеров. При этом использованы методы турбидиметрического и потенциометрического титрования, лазерного светорассеяния. Для водных растворов установлен факт образования агрегатов с характеристическим размером около 100 нм.

В третьей части обсуждения результатов представлены данные исследования полимеризации и сополимеризации винилацетата (ВА) в присутствии агентов ОПЦ. Следует отметить, что проблема вовлечения ВА в полимеризацию в режиме контролируемой радикальной полимеризации (КРП) очень трудна, так как химическая связь, образуемая радикалом роста и агентом ОПЦ или обратимым ингибитором, часто весьма прочна, а константа скорости ее диссоциации мала. Тем не менее,

после ряда предварительных экспериментов диссертантом найдены условия, когда полимеризация ВА проходит в режиме КРП с образованием узкодисперсного ПВА. Сополимеризация ВА со стиролом и бутилакрилатами также проведена в режиме КРП под действиями ОПЦ-агентов, что однозначно доказано фактом роста молекулярной массы с конверсией и результатами пост-полимеризации. Примечательно, что при небольшой исходной концентрации стирола (или бутилакрилатов) в исходной смеси с ВА наблюдается эффект ингибирования, хорошо известный со времен изучения классической радиальной сополимеризации.

**К несомненным достоинствам** работы диссертационной работы Юлусова В.В. следует отнести следующие моменты:

- общий высокий методический уровень эксперимента;
- использование широкого набора современных инструментальных методов;
- привлечение математических расчетов состава сополимеров при разных конверсиях, что позволило провести сопоставление экспериментальных и теоретических значений состава.

По диссертационной работе Юлусова В.В. можно сделать следующие замечания:

1) Литературный обзор слишком фрагментарный, его следовало бы детализировать расширить, тем более, что вполне есть куда. В представленном варианте автору легко удалось разместить на 15 страницах литобзора информацию о 164 литературных источниках.

2) Не вполне корректно обсуждать уменьшение молекулярной массы при деструкции в терминах типа «...  $M_w$  полимера упала в 1.6 раза...» так как кратность снижения при одном и том же числе разрывов цепи по закону случая зависит от исходной длины цепи.

3) Расчет молекулярной площадки при адсорбции, выполненный автором (стр. 80 дисс.), в контексте работы является излишним, так как (табл. 3.6 дисс.) макромолекулы блок-градиентного и блок-статистического сополимера сильно агрегированы (стр. 78 дисс.), а в

расчетную формулу входит число Авогадро, которое по определению относится к числу индивидуальных (неагрегированных) молекул в 1 моле вещества.

4) Термин «прозрачность» (имеется в виду оптическая), который применяет автор, не вполне правильно отождествлять с однофазной морфологией, так как оптическая прозрачность означает лишь отсутствие фазовых частиц размером более нескольких сот нанометров с заметно отличающимся показателем преломления дисперсной фазы. Кроме того, фазовая морфология одного и того же образца может зависеть от его предыстории.

5) Имеются замечания к терминологии и кое-где к стилистике изложения материала. Примеры: «...растворы обладали поверхностной активностью...» (стр. 17 автореферата, стр.76 дисс.) вместо «...растворы обладали низким поверхностным натяжением...», «...статистик...» (по отношению к статистическому сополимеру, стр.17 автореферата, стр.74 дисс.), «...макромолекулы адсорбируются на границе раздела фаз, зацепляясь за нее якорными группами...» (стр.77 дисс).

Все высказанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы Юлусова В.В. Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой впервые исследованы закономерности процесса контролируемой радикальной сополимеризации виниловых мономеров в присутствии агентов обратимой передачи цепи. Автореферат и опубликованные научные труды соответствуют основному содержанию диссертации.

По актуальности тематики, научной новизне, практической значимости диссертационная работа Юлусова В.В. соответствует требованиям п. 9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. Результаты работы соответствуют паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, химические науки по областям

исследования: п. 2 в части “Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм”. Автор работы Юлусов Виталий Витальевич несомненно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки.

Зав. лабораторией термостойких термопластов

ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, д.х.н.

А. А. Кузнецов

Подпись А.А.Кузнецова удостоверяю

Ученый секретарь ИСПМ РАН, к.х.н.



Т.В. Попова

Адрес места работы: 117393, Москва,

Профсоюзная, 70, тел. +7(495)332-5857

Эл. Адрес: kuznets24@yandex.ru