

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Нижегородского государственного
университета им. Н.И.Лобачевского

по научной работе

д.ф.-м.н., профессор Гурбатов С.Н.

" 26 " ноября 2014 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

о научно-практической ценности диссертационной работы

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

Исследования последних двух десятилетий в области синтетической химии полимеров показали, что существенно расширить рамки использования классической радикальной полимеризации позволяют приемы псевдоживой радикальной полимеризации. Неослабевающий интерес исследователей к этому направлению обусловлен открывшимися уникальными возможностями проведения контролируемого синтеза полимеров самой разнообразной архитектуры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Одним из наиболее универсальных и эффективных приемов псевдоживой радикальной полимеризации является полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ), протекающая по механизму присоединения-фрагментации. К настоящему времени уровень исследований в нашей стране в области ОПЦ-(со)полимеризации не уступает мировому в значительной степени благодаря систематическим работам, проводимым в МГУ на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета. Диссертация Юлусова В.В. является фундаментальным исследованием, связанным с систематическим исследованием ОПЦ-сополимеризации широкого круга мономеров и вносит существенный вклад в понимание ее общих

закономерностей, что, в свою очередь, открывает перспективы выбора оптимальных условий для контролируемого синтеза композиционно однородных сополимеров с заданными характеристиками. В связи с вышеизложенным **актуальность работы, научная новизна и практическая значимость** не вызывают сомнений.

Диссертационная работа Юлусова Виталия Витальевича состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 147 страницах, содержит 71 рисунок и 11 таблиц. Список цитируемых источников содержит 197 наименований.

Во **введении** автор дает обоснование актуальности проводимых исследований, формулирует их цель и основные задачи.

Первая глава представляет литературный обзор, в котором диссертант обобщает результаты исследований процессов сополимеризации – живой и псевдоживой радикальной. Особое внимание в этой главе уделяется псевдоживой радикальной сополимеризации по механизму обратимой передачи цепи, которая с успехом применяется для получения сополимеров самой разнообразной архитектуры (блок-, привитых, градиентных сополимеров, гребнеобразных и дендритных), однако, как отмечает автор, систематические исследования в области бинарной ОПЦ-сополимеризации не проводились. Действительно, использование метода сополимеризации, самого по себе являющегося простым и эффективным способом модификации свойств полимерных материалов, проводимого в условиях обратимой передачи цепи, позволит значительно расширить границы эффективного контролируемого синтеза сополимеров заданного состава и строения. Критический анализ литературных данных позволил диссертанту определить стратегию постановки собственных экспериментов.

Вторая глава соответствует экспериментальной части, в которой описаны объекты исследования, приведены методики синтеза полимерных ОПЦ-агентов, проведения (со)полимеризации и модификации продуктов. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных приборов и физико-химических методов анализа, среди которых ЭПР спектроскопия, гель-проникающая хроматография, ИК спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, MALDI спектроскопия, динамическое светорассеяние, что подчеркивает высокий экспериментальный уровень работы.

Третья глава является основной в диссертации, в ней представлены результаты исследований и проведен их анализ.

Автором проведено систематическое исследование закономерностей образования сополимеров из мономеров различной активности в условиях обратимой передачи цепи. Следует отметить продуманный выбор сомономеров, которые отличались значениями относительной активности в широких пределах – от 3-4 до 500-1000. В качестве агентов ОПЦ были выбраны симметричные тритиокарбонаты. С одной стороны, их использование в большинстве случаев не приводит к драматическому замедлению полимеризации, характерному для ОПЦ-полимеризации, с другой – они позволяют эффективно контролировать молекулярно-массовые характеристики полимеров различной природы. Автор показал, что местоположение тритиокарбонатного фрагмента в цепи является ключом, позволяющим представить строение градиентной макромолекулы – при сополимеризации стирола с *n*- и *трет*-бутилакрилатом цепь растет равномерно, при сополимеризации винилацетата с алкилакрилатами – ассиметрично относительно тритиокарбонатной группы.

В первой части работы автором был выполнен комплекс исследований, направленных на изучение закономерностей ОПЦ-сополимеризации стирола с алкилакрилатами с целью контролируемого синтеза сополимеров различной архитектуры. На примере 21 сополимера разного состава, микроструктуры и композиционной однородности убедительно продемонстрировано, что ОПЦ-полимеризация является эффективным инструментом для создания материалов с требуемыми свойствами. В частности, полученные в работе градиентные и блок-сополимеры могут быть использованы как компатибилизаторы смесей несовместимых полимеров.

Исключительно важным представляется раздел диссертации, связанный с изучением ОПЦ-(со)полимеризации винилацетата, поскольку реализация радикальной полимеризации неактивных мономеров в условиях псевдоживого процесса является весьма непростой задачей. Во-первых, высокая активность макрорадикалов сопровождается высокой стабильностью интремедиатов, затрудняя регенерацию активных центров. Вторая причина кроется в наличии побочных реакций передачи цепи на мономер и полимер, характерных для полимеризации винилацетата, что нарушает псевдоживой режим процесса. Автором показано, что медленное установление стационарной скорости в ОПЦ-полимеризации винилацетата связано с медленной фрагментацией устойчивых радикальных интермедиатов, а снижение скорости полимеризации вызвано протеканием реакций перекрестного и квадратичного обрыва с их участием. На основании проведенных экспериментов были найдены условия, приводящие к образованию узкодисперсных полимеров винилацетата и блок-

сополимеров на его основе. Дальнейшие исследования были направлены на исследование ОПЦ-сополимеризации винилацетата со стиролом, *n*- и *трет*-бутилакрилатом, которые показали, что сополимеризация протекает в псевдоживом режиме с образованием композиционно однородных сополимеров градиентной структуры. Существенно, что сополимеризация проходит до глубоких конверсий, за исключением системы винилацетат – стирол, что связано с повышенной вероятностью обрыва с участием радикальных интермедиатов после исчерпания активного мономера.

Оригинальный подход был предложен к получению амфифильных сополимеров различной микроструктуры. Первый – непосредственная сополимеризация стирола с акриловой кислотой в различных условиях: в массе и полярном растворителе в присутствии низкомолекулярного ОПЦ-агента и под действием полимерного ОПЦ-агента на основе полиакриловой кислоты. Варьирование способов получения сополимеров приводит к образованию амфифильных сополимеров с различной микроструктурой – композиционно-однородный сополимер, полученный растворной полимеризацией в диметилформамиде, градиентный сополимер, синтезированный полимеризацией в массе и блок-градиентный сополимер ПАК-поли(стирол-*co*-АК). Второй подход связан с возможностью получения амфифильных сополимеров стирол – акриловая кислота из сополимеров-прекурсоров, полученных ОПЦ-полимеризацией. С этой целью исследована ОПЦ-сополимеризация стирола с *трет*-бутилакрилатом под действием дибензилтретиокарбоната. Задавая исходный состав мономерной смеси и конверсию, автор получил узкодисперсные сополимеры заданного состава и распределения звеньев в цепи – статистических и градиентных. Эти результаты имеют ярко выраженную практическую значимость, ввиду способности градиентных амфифильных сополимеров к самоорганизации с образованием мицелл и наноструктур, и могут представлять интерес для использования в процессах инкапсулирования, переноса и контролируемого выделения гидрофобных веществ при изменении рН раствора.

Работа не содержит серьезных недостатков, отметим лишь незначительные замечания.

1. Не вполне понятно, что подразумевается под «теоретическим» составом сополимера в табл. 2.3, 2.4 диссертации, табл. 1, 2 автореферата.
2. На стр. 80 диссертации изложена процедура нахождения предельной адсорбции и площади, приходящейся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое. В случае низкомолекулярных соединений эта методика используется для нахождения молекулярных параметров ПАВ,

однако, в рассматриваемом случае необходимо пояснение – что вкладывается в понятие «моль» в величине предельной адсорбции для сополимера.

3. Рассматривая побочные реакции, приводящие к уширению ММР при полимеризации винилацетата, нельзя не учитывать и межмолекулярную передачу цепи на полимер.

В целом диссертационная работа Юлусова Виталия Витальевича "Закономерности образования сополимеров из мономеров разной активности в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи" представляет собой завершенное систематическое исследование и имеет ярко выраженный фундаментальный характер в области химии высокомолекулярных соединений, а также направленную практическую значимость. Результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК, и докладывались на представительных Российских и Международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в области высокомолекулярных соединений в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Нижегородском государственном университете имени Н.И. Лобачевского, Санкт-Петербургском государственном университете, Волгоградском государственном техническом университете, Московском государственном университете тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, а также в учебных общих и специальных курсах по теоретическим основам синтеза полимеров ("Псевдоживая радикальная (со)полимеризация", "Кинетика и механизм образования макромолекул").

Научные результаты работы являются достоверными и новыми.

Диссертация оценивалась в соответствии с требованием п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Кандидатская диссертация Юлусова В.В. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для химии высокомолекулярных соединений, а именно: установлены закономерности образования сополимеров различной активности в условиях обратимой передачей цепи в присутствии третиокарбонатов, выявлены условия для проведения контролируемого синтеза сополимеров с разной микроструктурой цепи, определяющей их свойства.

Работа Юлусова В.В. по своей актуальности, научной и практической значимости удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки, а автор, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа Юлусова В.В. была заслушана и обсуждена на заседании кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского (протокол № 4 от 24 ноября 2014 г.).

Отзыв составили:

Семчиков Юрий Денисович

Заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского», заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор.

603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Тел. (831)4657381

E-mail semchikov@ichem.unn.ru

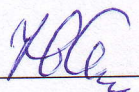
Замышляева Ольга Георгиевна


Профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского», доктор химических наук, доцент.

603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Тел. (831)4657381

E-mail zam.olga@mail.ru

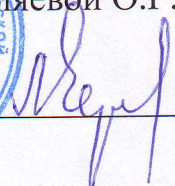

Семчиков Ю.Д.


Замышляева О.Г.

Подписи Семчикова Ю.Д. и Замышляевой О.Г. заверяю

Ученый Секретарь ННГУ




Черноморская Л.Ю.