

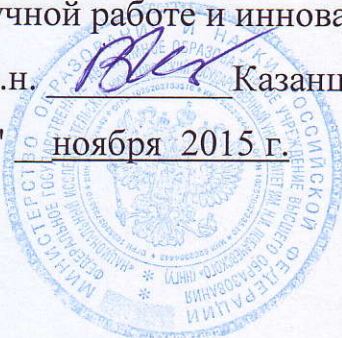
УТВЕРЖДАЮ

Проректор Нижегородского государственного
университета им. Н.И.Лобачевского

по научной работе и инновациям

д.ф.-м.н.  Казанцев В.Б.

"28" ноября 2015 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

о научно-практической ценности диссертационной работы

Вишневецкого Дмитрия Викторовича

**«Мультиблок-сополимеры: синтез в условиях полимеризации с
обратимой передачей цепи и свойства»,**

представленной на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности

02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

В настоящее время заметно возрос интерес к синтезу и исследованию блок-сополимеров с различной природой блоков, для которых характерно явление микросегрегации. Варьирование свойств подобных блок-сополимеров достигается пространственным разделением блоков и сопровождается образованием микрофаз с концентрированием блоков одинакового химического строения. Формирование таких микрообластей является причиной кардинального различия в свойствах блок-сополимеров и статистических сополимеров того же состава. Созданию сополимеров

блочной структуры посвящен ряд статей, в которых все чаще для синтеза используется псевдоживая радикальная полимеризация. Диссертационная работа Вишневецкого Д.В. связана с систематическим исследованием закономерностей образования мультиблок-сополимеров с различной длиной, последовательностью и числом блоков, сравнительному изучению влияния состава и структуры на физико-химические свойства. В качестве основного метода синтеза сложных макромолекулярных структур автор использовал полимеризацию с обратимой передачей цепи, протекающую по механизму присоединения фрагментации (ОПЦ-полимеризация) ввиду ее очевидных преимуществ по сравнению с другими методами псевдоживой радикальной полимеризации – она проста в исполнении, протекает в условиях, мало отличающихся от условий проведения «классической» радикальной полимеризации и применима для широкого круга мономеров. Несмотря на широкое использование ОПЦ-полимеризации для синтеза сложных структур, до настоящего времени этот метод не использовался в синтезе мультиблочных сополимеров.

В связи с вышеизложенным **актуальность работы, научная новизна и практическая значимость** не вызывают сомнений.

Диссертационная работа Вишневецкого Дмитрия Викторовича состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 161 странице, содержит 43 рисунка и 22 таблицы. Список цитируемых источников содержит 209 наименований.

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

Первая глава представляет литературный обзор, в котором автор обобщает результаты исследований в области синтеза блок-сополимеров с использованием псевдоживых радикальных процессов, при этом особое внимание уделяется радикальной полимеризации в условиях обратимой

передачи цепи, обосновывается выбор именно этого метода для получения блок-сополимеров. Подробно изложены аспекты, связанные с поведением блок-сополимеров в неселективных растворителях. Литературный обзор завершается постановкой задачи.

Вторая глава соответствует экспериментальной части, в которой описаны объекты исследования, приведены методики синтеза полимерных ОПЦ-агентов и блок-сополимеров. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных приборов и физико-химических методов анализа, среди которых метод гель-проникающей хроматографии, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрия, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, метод динамического светорассеяния, 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 блок-сополимеров на основе стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты с различным числом блоков и различной последовательностью соединения их в цепи с использованием ОПЦ-агентов разной функциональности, изучены свойства полученных блок-сополимеров в твердой фазе и в растворе.

На первом этапе работы автор ставит перед собой цель установить положение тритиокарбонатного фрагмента в полимерной цепи при полимеризации различных мономеров в присутствии симметричных тритиокарбонатов. Этот эксперимент играет исключительно важную роль, поскольку местоположение тритиокарбонатной группы в цепи макромолекулы является ключом, позволяющим представить строение блок-сополимеров в проведении «пост-полимеризации»: если эта группа находится на конце цепи, образуется диблок-сополимер, если внутри

макромолекулы – триблок-сополимер. Используя методику «разрезания» полимерной цепи по связи C–S путем длительного прогрева раствора полимера с избытком ДАК, была показана реализация трех направлений роста цепи при полимеризации мономеров в присутствии симметричных тритиокарбонатов (симметричного, асимметричного и в одну сторону); доля каждого направления определяется природой мономера и уходящей группы в ОПЦ-агенте. Кроме того, регулировать положение тритиокарбонатного фрагмента в цепи можно и путем проведения «пост-полимеризации», т.е. путем полимеризации того же мономера в присутствии полимерного ОПЦ-агента. Детальное изучение влияния природы мономера, ОПЦ-агента и последовательности введения мономеров позволило автору успешно осуществить синтез узкодисперсных ди-, три-, пента-, гекса- и гептаблок-сополимеров на основе стирола и *n*-бутилакрилата, а также прекурсоров амфифильных мультиблок-сополимеров стирола, *n*-бутилакрилата и *трет*-бутилакрилата.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния природы и строения блок-сополимеров на некоторые свойства – способность к микрофазовой сегрегации в твердой фазе и растворе, термическую стойкость. В работе показано, что, несмотря на термодинамическую несовместимость полистирола и поли-*n*-бутилакрилата, блок-сополимеры на их основе имеют только одну температуру стеклования, что, по мнению автора, может быть связано с неполным фазовым разделением отдельных блоков или с равномерным распределением частиц дисперсной фазы в дисперсионной матрице. С использованием метода оптической интерферометрии было изучено фазовое равновесие блок-сополимеров в смеси с полистиролом. Оказалось, что их взаимная растворимость повышается с увеличением температуры, содержания стирола в блок-сополимере и понижается с увеличением молекулярной массы полистирола. С практической точки зрения этот результат играет исключительную роль,

поскольку синтезированные блок-сополимеры на основе стирола и *n*-бутилакрилата могут быть использованы в качестве компатибилизаторов смесей соответствующих гомополимеров. Впервые в мировой практике на примере амфифильных мультиблок-сополимеров стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты выявлен эффект микрофазовой сегрегации блоков как в массе, так и в неселективных растворителях.

Работа не содержит серьезных недостатков, отметим лишь незначительные замечания.

1. При рассмотрении возможности использования триблок-сополимера полистирола и поли-*n*-бутилакрилата в качестве компатибилизатора целесообразно было бы изучить фазовое равновесие блок-сополимера не только с полистиролом, но и с поли-*n*-бутилакрилатом.
2. В ряде случаев не вполне понятно, каким образом из данных ДСК определялась температура стеклования, например, из рис. 3.31. Не закралась ли ошибка в числовых значениях теплового потока? С какой скоростью проводилось сканирование? ± 2 К/мин? Здесь же отметим неудачное сочетание «термограммы ДСК».
3. На кривых ТГ потерю массы образца целесообразно обозначить как « $\Delta m/m_0, \%$ », а не « $\Delta m, \%$ »).

В целом диссертационная работа Вишневецкого Дмитрия Викторовича «Мультиблок-сополимеры: синтез в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи и свойства» 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 им. Н.И.Лобачевского, Институте высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург), Волгоградском государственном техническом университете, а также в учебных общих и специальных курсах по основам синтеза (со)полимеров, современным методам исследования их структуры и свойств («Кинетика и механизм образования макромолекул», «Методы исследования полимеров», «Современные полимерные материалы»).

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, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертационная работа Вишневецкого Д.В. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для химии высокомолекулярных соединений, а именно: установлены закономерности образования мультиблок-сополимеров с различной длиной, последовательностью и числом блоков, изучено влияние состава и структуры блок-сополимеров на их физико-химические свойства.

Работа Вишневецкого Д.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 Вишневецкого Д.В. обсуждена на заседании кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского (протокол № 4 от 25 ноября 2015 г.).

Отзыв составили:

Семчиков Юрий Денисович

Заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский 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)4623235

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 «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского»,

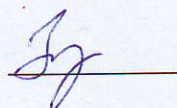
доктор химических наук, доцент.

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

Тел. (831)4623235

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.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«Национальный исследовательский
Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»
(ННГУ)**

пр. Гагарина, 23, г. Нижний Новгород

ГСП-20, 603950

Тел. (831) 462-30-90 Факс (831) 462-30-85

e-mail: unn@unn.ru

ОКПО 02068143 ОГРН 1025203733510

ИНН/КПП 5262004442/526201001

02.12.2015 № *13-4/262*

на № _____ от _____

Председателю диссертационного
совета Д 501.001.60

чл.-корр. РАН Шибяеву В.П.

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского (ННГУ) направляет в Ваш диссертационный совет отзыв ведущей организации о научно-практической ценности диссертационной работы Вишневецкого Дмитрия Викторовича по теме: **«Мультиблок-сополимеры: синтез в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи и свойства»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки.

Проректор по научной работе и
инновациям, д.ф.-м.н.

Казанцев В.Б.

884100

Сведения о ведущей организации

по диссертации Вишневецкого Дмитрия Викторовича
 «Мультиблок-сополимеры: синтез в условиях полимеризации с обратимой
 передачей цепи и свойства» по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения,
 химические науки на соискание ученой степени кандидата химических наук

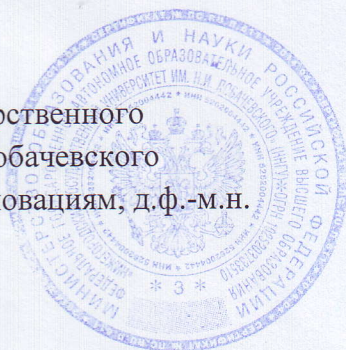
Название	федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского)
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	603950, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, д. 23, http://www.unn.ru , rector@unn.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского»
Наименование подразделения	кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета

Публикации по теме диссертации

1. Булгакова С.А., Тумакова Е.С., Жижикина А.В., Зайцев С.Д., Курушина Л.В., Семчиков Ю.Д. Контролируемая радикальная полимеризация метакрилатов различного строения в присутствии каталитической системы ДАК/FeCl₃/N,N-диметилформамид // Высокомолек. соеди. Т. 53 Б. № 2. 2011. С. 300-306.
2. Васильева Е.В., Копылова Н.А., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. Классическая и псевдоживая радикальная сополимеризация винилацетата с акриловой кислотой в среде метанола // Высокомолек. соедин. Б. 2011. Т. 53. № 9. С. 1627-1632.
3. Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Васильева Е.В., Курушина Л.В. Контролируемая радикальная (со)полимеризация эфиров (мет)акрилового ряда в условиях обратимой передачи цепи // Высокомолек. соедин. Б. Т. 54. № 4. 2012. С. 605-614.
4. Кузнецова Ю.Л., Чесноков С.А., Зайцев С.Д., Лудин Д.В. Каталитическая система три-н-бутилбор – п-хинон в радикальной полимеризации стирола // Высокомолек. соедин. Б. Т. 54. № 9. 2012. С. 1466-1474.
5. Васильева Е.В., Копылова Н.А., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. Соплимеризация винилацетата с непредельными кислотами в присутствии четыреххлористого германия в среде метанола // Высокомолек. соедин. Б. Т. 54. № 1. 2012. С. 87-92.
6. Gasilova E.R., Solomin I.V., Kulikov E.E., Zotova O.S., Zaitsev S.D., Semchikov Yu.D. Conformations of Alternating Partially Fluorinated Copolymers in Dilute Ethanol Solutions // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. 2013. V. 18. № 7. P. 510-519.
7. Markin A.V., Zaitsev S.D., Zotova O.S., Smirnova N.N. Thermodynamic Properties of Poly-1H,1H,5H-octafluoropentyl Acrylate // Journal of Chemical and Engineering Data. 2013. V. 58. № 11. P. 3201-3206.
8. Ионычев Б.Н., Семчиков Ю.Д., Копылова Н.А., Андреева Э.С., Зайцев С.Д. Псевдоживая радикальная сополимеризация метилметакрилата с метилакрилатом в условиях обратимой передачи цепи // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. Вып. 5. С. 653-658.
9. Zakharova Yu.A., Smirnova N.N., Zamyshlyayeva O.G. Calorimetric study of the copolymers on basis perfluorinated germanium hydrides with different structures // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. V. 112. P. 1489-1498.
10. Замышляева О.Г., Денискина И.В., Филиппов А.П., Семчиков Ю.Д. Синтез и процессы самоорганизации в растворе и в массе амфифильных диблок-сополимеров поли-(N-винилпирролидон-2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат) // Высокомолек. соедин. А. 2011. Т. 53. № 8. С. 1376-1383.

11. Замышляева О.Г., Семчиков Ю.Д., Кирьянов К.В., Гасилова Е.Р., Симонова М.А., Филиппов А.П., Козлов А.В., Шандрюк Г.А., Бочкарев М.Н. Синтез и свойства сверхразветвленных сополимеров на основе перфторированных гидридов германия // Высокомолек. соед. Б. 2011. Т. 53. № 8. С. 1453-1463.
12. Замышляева О.Г., Ганичева Т.Е., Шандрюк Г.А., Семчиков Ю.Д. Свойства блочных (со)полимеров метилметакрилата и перфторированного полифениленгермана // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 7. С. 1193-1198.
13. Куликов Е.Е., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. Контролируемая радикальная (со)полимеризация изоборнилакрилата в условиях обратимой передачи цепи // Высокомолек. соед. 2015. С. Т. 57. № 1. С. 134-142.
14. Шушунова Н.Ю., Арсеньев М.В., Глухова Т.А., Зайцев С.Д., Чесноков С.А. Полимеризация бутилакрилата и бутилметакрилата в присутствии о-хинонметакрилата // Высокомолек. соед. Б. 2015. Т. 57. № 3. С. 198-208.
15. Simonova M.A., Zamyshlyayeva O.G., Simonova A.A., Filippov A.P. Conformation of the Linear-Dendritic Block Copolymers of Hyperbranched Polyphenylenegermane and Linear Poly(methylmethacrylate) // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. 2015. V. 20. № 3. P. 223-230.

Проректор
Нижегородского государственного
университета им.Н.И. Лобачевского
по научной работе и инновациям, д.ф.-м.н.



Казанцев В.Б.