



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

Московский пр., д.26, г.Санкт-Петербург, 190013,
телеграф: Санкт-Петербург, Л-13, Технолог,
факс: ректор (812) 710-6285, общий отдел (812) 712-7791,
телефон: (812) 710-1356,
E-mail: office@technolog.edu.ru

26.11.2015 № 2667

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Санкт-Петербургского
государственного
технологического института
(технического университета),



А.П. Шевчик

«26» 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертации **Каморина Дениса Михайловича** «Радикальная гомофазная (со)полимеризация аминоксодержащих (мет)акриловых мономеров и свойства полученных полимеров»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Актуальность работы

Аминосодержащие (мет)акрилаты (А(М)АМ) многие десятилетия привлекают внимание исследователей как мономеры, позволяющие синтезировать на их основе (со)полимеры с широким спектром физико-химических и эксплуатационных свойств. Имеющиеся возможности значительно расширяются, если учесть способность третичных аминогрупп, обычно входящих в состав таких мономеров, к кватернизации с образованием четвертичных аммониевых соединений и приданию полимерам свойств поликатионов. Обычно исследования, посвящённые синтезу таких полимеров, используют в качестве объектов мономеры в солевой форме. В данной работе автор изучал полимеризацию ряда А(М)АМ, различающихся по строению аминоксодержащего заместителя и находящихся в несолевой форме: диметиламиноэтилметакриалата (ДМАЭМ),

диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭАЭМ), диметиламинопропилметакриламида (ДМАПМА) и диметиламинопропилакриламида (ДМАПА).

В последнее время внимание исследователей в области радикальной полимеризации в значительной мере переключилось на новые методы контролируемой полимеризации благодаря открывшимся перспективам управления процессом и свойствами получаемых полимеров. Однако резервы традиционной радикальной полимеризации ещё далеки от исчерпания. Особенно это относится к мономерам, активно участвующим в образовании межмолекулярных комплексов и других видах нековалентных взаимодействий в реакционной системе. Это может существенно сказываться на изменении относительных активностей мономеров в совместной полимеризации, на кинетике процесса, свойствах образующихся полимеров. И если накопленный обширный материал по влиянию комплексообразования на радикальную полимеризацию был адекватно обобщён и систематизирован, дав рождению термину "комплексно-радикальная полимеризация", но разрозненные сведения о роли ассоциативных взаимодействий (которые могут различны по природе: гидрофобные взаимодействия, образование водородных связей и т.п.) до сих пор не перешли на уровень законченной концепции. Поэтому настоящая работа является серьёзным вкладом в ликвидацию этого пробела в химии высокомолекулярных соединений.

В прикладном аспекте работа также актуальна, поскольку открывает пути направленного синтеза практически важных полимеров, проявляющих высокую поверхностную активность благодаря своей амфифильной природе. Материалы на основе аминокосодержащих (мет)акрилатов широко применяются в качестве флокулянтов, реологических добавок, присадок к нефтяным маслам. Одна из последних областей их применения – создание чувствительных к внешним воздействиям, т.н. "умных" полимеров, прежде всего для медицины и биологии.

Таким образом, диссертационная работа Д.М.Каморина является актуальной как с научной, так и с практической точек зрения.

Научная новизна результатов.

Результаты, полученные соискателем, **являются новыми**, поскольку ранее исследования влияния предреакционных нековалентных взаимодействий в подобных системах не проводились. Автором впервые установлена зависимость

приведённой скорости полимеризации от исходной концентрации мономеров, которая ярко выражена для ДМАПА при проведении полимеризации в толуоле, ДМФА и воде и для ДМАПМА в воде. Аналогичная зависимость для акрилатов ДМАЭМ и ДЭАЭМ отсутствует. Эти факты находятся в полном согласии с полученными зависимостями отклонения вязкости от аддитивных значений для соответствующих растворов мономеров в толуоле, ДМФА и воде. Для аминоэфиров эти отклонения оказались незначительными, тогда как для аминоамидов наблюдаются большие положительные отклонения в водных растворах, вызванные образованием сети ассоциатов мономеров с водой, и отрицательные в толуоле и ДМФА, обусловленные предпочтительной ассоциацией мономер-мономер.

В данной работе впервые образование различного типа ассоциатов ДМАПА и ДМАПМА не только подтверждено с помощью ИК-спектроскопии, но и произведена количественная оценка содержания мономерной и циклической форм, линейных полиассоциатов. Рост доли последних с увеличением концентрации мономеров является причиной возрастания приведённой скорости полимеризации за счёт благоприятной ориентации двойных связей, близкой к структуре образующейся полимерной цепи; причём этот эффект менее характерен для ДМАПМА, в котором метильная группа затрудняет такую ориентацию. Понятно, что в ДМФА конкуренция растворителя в образовании ассоциатов ослабляет концентрационный эффект.

Достижением автора является обнаружение и описание новых "особых" сополимеризационных систем, к которым относятся пары мономеров додецилакрилат (ДДА)-ДМАПМА и додецилметакрилат (ДДМА)-ДМАПМА при полимеризации в толуоле. По мере развития представлений о механизме совместной радикальной полимеризации в последнее время на первый план стали выходить именно такие системы, не подчиняющиеся классическим закономерностям. Исследованные пары относятся к известному типу "особых" систем, в которых эффективные относительные активности мономеров зависят от их концентрации и могут меняться с ходом полимеризации. Для аминоэфиров и сополимеризации ДМАПМА с акриламидом такого эффекта не выявлено.

В работе проведён анализ амфифильных свойств аминоэфирных и аминокриловых мономеров и определено их место на диаграмме амфифильности, учитывающей стандартные свободные энергии распределения соединений между водной и органической фазами и адсорбции их на границе фаз. Показано, что аминоэфиры являются более гидрофобными и способны к образованию термочувствительных полимеров. Интересной представляется также попытка связать химический состав сополимеров и их композиционную неоднородность с термочувствительными свойствами в водных растворах (НКТР, температурные границы фазового перехода).

Достоверность результатов и обоснованность выводов обеспечиваются использованием современных физико-химических методов исследования (ИК- и УФ спектроскопия, турбидиметрия, дилатометрия, газовая и гель-проникающая хроматография, вискозиметрия), воспроизводимостью выполненных измерений, значительным объемом экспериментальных данных и согласованностью полученных результатов между собой (что отмечалось выше на примере исследования ассоциации мономеров в растворах и её влияния на скорость полимеризации) и с литературными данными.

Выводы, сделанные соискателем, включают констатацию основных результатов и обобщение выявленных зависимостей до закономерностей, касающихся влияния нековалентных взаимодействий аминоэфирных и аминокриловых мономеров в растворах на кинетику и особенности их гомо- и сополимеризации. Все выводы подтверждаются тщательно выполненным и логично спланированным экспериментом.

Значимость результатов и выводов для науки и практики

Проведённое автором комплексное исследование (со)полимеризации аминокриловых (мет)акриловых мономеров позволяет рекомендовать разработанный в диссертации подход анализа влияния предреакционных взаимодействий на радикальную полимеризацию в растворах для целого класса мономеров, способных к образованию ассоциатов типа мономер-мономер и мономер-растворитель, соотношение которых в конкретных условиях определяется строением мономера и свойствами растворителя. В работе определены константы

сополимеризации для новых пар мономеров: ДМАЭМ-ДДМА и ДМАЭМ-МПАПМА.

Практическая значимость работы обусловлена выявлением эффективного способа управления радикальной полимеризацией аминокрилатов с помощью правильного выбора реакционной среды. Это особенно важно в случае сополимеризации таких мономеров, когда появляется возможность влиять на композиционную неоднородность получаемых полимеров за счёт изменения относительных активностей мономеров.

Кроме того, важными с практической точки зрения являются выявленные автором закономерности изменения температуры фазового перехода в растворах исследованных полимеров от их мономерного состава с точки зрения амфифильности мономерных звеньев. Показано, что введение в цепи полимера гидрофобных звеньев приводит к снижению НКТР, а гидрофильных – к повышению. Это создало базис для целенаправленного синтеза новых термочувствительных аминокрилатов (мет)акриловых полимеров. Автором разработаны новые эффективные вязкостно-диспергирующие присадки для нефтяных масел и добавки, повышающие эффективность процесса низкотемпературной сольвентной депарафинизации вакуумных нефтяных дистиллятов.

Диссертация Д.М. Каморина состоит из введения, трех разделов, выводов, списка литературы из 210 наименований и приложений, изложена на 154 страницах, содержит 52 рисунка, 19 таблиц.

Диссертационная работа написана четко и логично. Графики и таблицы хорошо иллюстрируют результаты эксперимента. Экспериментальная часть описана подробно, обсуждение результатов проведено на хорошем научном уровне, что свидетельствует о высокой квалификации соискателя. Выводы диссертации обоснованы и отвечают поставленным задачам.

Замечания не носят принципиального характера, а касаются в основном интерпретаций:

1. Автор утверждает, что "особенности ассоциации мономерных аминокрилатов, вероятно, связаны с наблюдающимися концентрационными эффектами при проведении радикальной гомополимеризации в толуоле", хотя,

очевидно, что наоборот.

2. Слишком спорным представляется предположение о снижении приведённой скорости полимеризации ДМАПА при повышении концентрации мономера после максимума за счёт образования "псевдополимерных клубков" из линейных ассоциатов.

3. Не кажется логичным объяснение увеличения относительной активности алкил(мет)акрилатов с ростом суммарной концентрации мономеров при их сополимеризации с ДМАПМА за счёт их большей подвижности по сравнению со связанным в ассоциаты ДМАПМА. Ранее автором было показано, что ассоциаты, напротив, обладают большей реакционной способностью.

Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты диссертационной работы рекомендуется практически использовать:

1. В химической технологии высокомолекулярных соединений для направленного синтеза термочувствительных аминоксодержащих полимеров.

2. Для получения поверхностно-активных полимеров с регулируемым гидрофильно-липофильным балансом.

3. В учебной и исследовательской работе студентов, аспирантов, преподавателей и научных сотрудников ВУЗов, связанной с исследованиями кинетики и механизма радикальной полимеризации.

4. Результаты диссертационного исследования могут быть использованы при проведении научных исследований в высших учебных заведениях и научно-исследовательских институтах, в частности, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Институте высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете), Санкт-Петербургском государственном технологическом университете растительных полимеров.

Результаты работы опубликованы и полностью отражены в 10 статьях, докладывались на 6 научных конференциях различного уровня; по результатам исследования получен патент. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Диссертационная работа Д.М. Каморина является завершённым

научным исследованием, посвящённым актуальной проблеме химии высокомолекулярных соединений – изучению предреакционных взаимодействий в полимеризационных системах для управления радикальной (со)полимеризацией винильных мономеров с целью направленного синтеза полимеров с комплексом заданных свойств. По уровню исполнения, актуальности, новизне и практической значимости диссертационная работа Д.М. Каморина «Радикальная гомофазная (со)полимеризация аминоксодержащих (мет)акриловых мономеров и свойства полученных полимеров» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о присуждении учёных степеней», утверждённом постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14), а её автор, Денис Михайлович Каморин заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Отзыв обсуждён и одобрен на заседании кафедры коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), протокол № 4 от 25 ноября 2015 г.

Заведующий кафедрой коллоидной химии факультета химии веществ и материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)",

доктор химических наук, доцент

Сивцов

Евгений Викторович

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,
тел. (812) 494-92-43, факс (812)494-92-98,
e-mail: colloid_chemistry_dept@technolog.edu.ru

25 ноября 2015 г.

Подпись Сивцова Е. В. удостоверение
Начальник отдела кадров

