

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Д.В. Лудина

"СИСТЕМЫ ТРИАЛКИЛБОРАН – *n*-ХИНОН В КОНТРОЛИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ (СО)ПОЛИМЕРОВ"

на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Работа Д.В. Лудина посвящена одному из наиболее актуальных и перспективных направлений в современной химии – разработке новых способов контролируемого синтеза полимеров в рамках псевдоживой радикальной полимеризации. Для этого автор использует нетрадиционный подход – полимеризацию с участием систем трибутилборан – *n*-хиноны. Данный метод можно отнести к полимеризации с обратимым ингибированием. Однако в отличие от других подобных процессов (например, с участием нитроксидов) полимеризация под действием названных систем сопровождается эффектом координирования, что обычно не свойственно радикальным процессам.

Надо сказать, что радикальная полимеризация с участием систем триалкилборан – хиноны известна с 60-х годов прошлого века. Новый интерес к ним возник в последнее десятилетие, так как была обнаружена возможность реализации псевдоживой радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии некоторых подобных систем. Однако до сих пор остаются нерешенными вопросы, связанные с механизмом этих процессов. В работе Д.В.Лудина впервые поставлена цель – всесторонне изучить механизм гомо- и сополимеризации широкого круга виниловых мономеров в присутствии $VizB$ и различных *l*-хинонов, а также исследовать пути использования этих систем для синтеза сополимеров с различным строением и архитектурой цепи.

Работа традиционно состоит из введения, 3-х основных глав, выводов и списка цитированной литературы из 247 наименований. Диссертация содержит 87 рисунков и 53 таблицы.

В первой главе представленной диссертации приведен обзор литературы, отражающий результаты исследований полимеризации в трёх основных направлениях с использованием триалкилборанов – с участием кислорода, органических и элементарноорганических пероксидов и *n*-хинонов. В целом, литературный обзор производит очень хорошее впечатление. Автор четко выделил и обсудил наиболее важные аспекты кинетики и механизма данной полимеризации. Отмечу, что число цитируемых работ весьма велико ~250.

Во второй главе – Экспериментальной части – описаны методики приготовления образцов и проведения полимеризации; физико-химические методы исследования, а также алгоритмы расчетов состава сополимеров и микроструктуры сополимеров.

В третьей главе изложены и обсуждены основные результаты всестороннего исследования гомо- и сополимеризации нескольких виниловых мономеров в присутствии ВизВ и пяти *n*-хинонов, различающихся своей активностью, стерическими и полярными факторами.

Спецификой данной полимеризации является её сложный механизм. Помимо обратимого обрыва на бор-арилоксильных радикалах, обеспечивающего "живой" механизм полимеризации, могут протекать реакции необратимого ингибирования при присоединении радикалов роста по связи С=С хинона. В ряде случаев хиноны могут встраиваться внутрь цепи. Нельзя забывать и квадратичный обрыв радикалов роста. Кроме того использование ДАК в качестве инициатора полимеризации при 80 °С приводит к постоянному зарождению новых цепей по ходу процесса. Все эти реакции препятствуют реализации псевдоживого механизма полимеризации и мешают достичь цели, поставленной в работе. Поэтому поиск оптимальных условий контролируемого синтеза полимеров в данных условиях – очень важная и трудоёмкая задача. Её удалось решить, исследуя влияния ингибирующую способности хинонов и их стерических затруднений, соотношения боран/хинон, температуры и других условий на механизм полимеризации. Результатом этой большой работы стало определение оптимальные условий для максимального приближения к механизму обратимого ингибирования при полимеризации стирола и алкилакрилатов.

Как положительный момент диссертации хочется отметить тщательность и аккуратность в доказательстве реализации режима обратимого ингибирования в этом весьма не простом процессе. Для этого автор использует совокупность методов – анализ ММР продуктов, исследование полимеров как макроинициаторов, блок-сополимеризацию, ЭПР подтверждение реинициирования, МАЛДИ- и УФ-анализ концевых групп в полимере.

Следует также отметить интересные результаты, полученные в разделе блок-сополимеризации. Оказалось, что блок-сополимер, содержащий 5-10% звеньев стирола, обладает разрывной прочностью вдвое большей, чем их статистические аналоги. Автор объясняет это композиционной однородностью блок-сополимеров.

Наиболее интересные результаты, на мой взгляд, получены при исследовании сополимеризации с участием систем трибутилборан-хиноны. С одной стороны, подтвердились общие положения механизма обратимого ингибирования

сополимеризации, который определяется способностью каждого мономера в отдельности полимеризоваться в данном режиме. И если более активный мономер полимеризуется в контролируемом режиме, то в целом сополимеризация протекает по данному механизму. С другой стороны, проявилось влияние координирования и избирательной сорбции, связанное со спецификой контролирующих агентов на основе борана и хинона.

Практический интерес может представлять разработанный диссертантом оригинальный способ получения привитых амфифильных сополимеров на крахмале, а также повышение термостойкости полученных с концевыми борарилокисльными группами.

В порядке замечаний следует отметить следующие моменты.

1. На мой взгляд, в работе не хватает двух важных количественных характеристик. Во-первых, - изменение числа (концентрации) макромолекул по ходу полимеризации. Эта величина легко находится из отношения выхода полимера к его ММ. Зная концентрацию макромолекул, можно ответить на важные вопросы, например: как соотносится концентрация макромолекул в живых системах с концентрацией ДАК, борана и хинона. Сколько органоборана связано в концевые группы, а сколько остаётся свободного, способного координировать рост цепей? Вероятно, в некоторых системах (таких, как на рис.3, кривые 1 и 2) происходит мгновенное зарождение цепей тогда как в других медленно (таких, как кривые 3-5 на рис. 3); расчет концентрации макромолекул даст точный ответ на этот вопрос.

Во-вторых, явно не хватает зависимости выхода полимера в координатах уравнения 1-го порядка $\ln(M_0/M)=f(t)$. Без этой зависимости выводы об отсутствии гелевого эффекта при полимеризации неубедительны.

2. Второе замечание касается данных табл.25. Непонятно, почему при росте M_n всего в 1.5 раза состав сополимера так сильно изменяется? Непонятно также, почему при M_n исходного ПС 50-60 тыс, и блок-сополимера 0,7 и 1,19 млн, он содержит 48 и 58 % звеньев стирола?

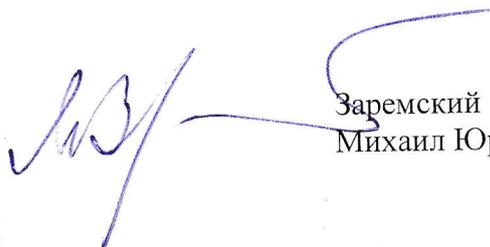
3. Не могу согласиться с утверждением, что обратимое ингибирование влияет на координационный механизм. Если это механизм обратимого обрыва, то после реиницирования радикал-обрыватель отходит от цепи и на рост цепи не влияет. А если он влияет, это значит, он участвует в реакции встраивания мономера по концевой группе как в анионной полимеризации. Но тогда это уже другой механизм.

Высказанные замечания носят частный характер и не затрагивают основных фундаментальных результатов и выводов работы. В целом, считаю диссертационную работу Д.В. Лудина несомненно важной, интересной и актуальной. Экспериментальные

результаты достоверны и оригинальны, выводы адекватно отражают полученные результаты. Оформление диссертации не вызывает замечаний. Автореферат и опубликованные работы, достаточно полно отражают содержание диссертации. Работа Лудина Дмитрия Владимировича по своей актуальности, научной и практической значимости соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Доктор химических наук
(02.00.06. – Высокомолекулярные соединения.),
ведущий научный сотрудник
Зав.лаб. полимеризационных процессов
Химического факультета ФГБОУ
ВО "Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова


Заремский
Михаил Юрьевич

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
телефон: 8-4959395409
e-mail: zaremski@mail.ru

06.09.2018

И.о. декана Химического факультета
Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова,
чл-корр. РАН





С.Н.Калмыков