

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Лудина Дмитрия Владимировича «Системы триалкилборан – *n*-хинон в контролируемом синтезе (со)полимеров», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Лудина Д.В. является развитием работ, ведущихся на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета ННГУ имени Н.И. Лобачевского, и посвящена одному из интересных направлений в области радикальной полимеризации с обратимой деактивации цепи – полимеризации под действием органоборанов в сочетании с хинонами. Подобные системы, в отличие от традиционных вариантов обратимого ингибирования, способны обеспечивать реализацию «живого» механизма даже при комнатной температуре. К моменту постановки данной работы в литературе были подробно описаны закономерности полимеризации метилметакрилата с участием различных органоборанов, полимеризация различных виниловых мономеров с участием *n*-хинонов, а также полимеризация метилметакрилата под действием системы органоборан – хинон. Однако в этой области полимерной химии еще много пробелов, и систематические исследования закономерностей (со)полимеризации с участием органоборана – хинона актуальны и важны как с научной, так и с практической точки зрения. В первом случае, такие знания расширяют возможности макромолекулярного дизайна; во втором, получение полимеров с заданной функциональностью концевой группы позволяет регулировать в определенных пределах термостойкость полимеров.

Глава «Результаты и их обсуждение» состоит из четырех разделов. В первой части автор на примере стирола и алкилакрилатов исследовал общие закономерности гомополимеризации под действием трибутилбора и четырех разных хинонов. Следует отметить важный практический результат этой части работы: автор убедительно показал, что «живой» механизм для алкилакрилатов можно реализовать при комнатной температуре. Во второй части работы показано, что синтезированные гомополимеры более термостойки, чем полимеры, полученные классической радикальной полимеризацией, что обусловлено изменением природы «слабых» связей в полимерах. В третьей и четвертой части работы автор изучил блок- и статистическую сополимеризацию стирола, метилметакрилата, трет-бутилакрилата и винилацетата, а также прививочную полимеризацию метилакрилата на крахмал. Безусловно, впечатляет количество объектов – мономеров и хинонов, исследованных в работе. Естественно, что автор не изучал досконально все кинетические аспекты полимеризации каждого мономера или мономерной пары, поскольку для каждой конкретной системы решалась своя отдельная задача. Важно отметить, что в работе изучены и некоторые свойства синтезированных полимеров, что показывает нацеленность данной работы на поиск практического применения полученных (со)полимеров.

Таким образом, в диссертации систематизированы данные о гомо- и сополимеризации ряда виниловых мономеров под действием трибутилборана с *n*-хинонами. Автор для каждого мономера или мономерной пары определил оптимальный *n*-хинон, позволяющий реализовывать «живой» механизм полимеризации. В диссертационной работе использованы современные физико-химические методы исследования. Основные результаты диссертации отражены в публикациях автора в журналах, рекомендованных ВАК, и их достоверность не вызывает сомнений, а сама работа представляет собой законченное исследование. Следует отметить весьма внушительный для кандидатской диссертации список публикаций – 10 статей в рецензируемых журналах и 20 тезисов докладов.

При прочтении автореферата возникает несколько вопросов и замечаний.

1. Комментарий по терминологии. Согласно рекомендациям ИЮПАК, термины «псевдоживая» и «контролируемая радикальная полимеризация» не следует использовать. Рекомендованным является термин «радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи». Согласно рекомендациям ИЮПАК, термины «узкодисперсный полимер», «коэффициент (параметр или индекс) полидисперсности» не следует использовать. Рекомендовано использовать термин дисперсия по молекулярной массе, который обозначают как $\bar{M}$ или M_w/M_n . В российской научной литературе эти термины еще встречаются, однако в зарубежной литературе уже практически нет. Понятие координационно-радикальной полимеризации, используемое Уфимской научной школой, не является доказанным и принятым в полимерной науке.

2. Из текста автореферата неясно, к чему относятся константы ингибирования в табл.1. Вероятно, это константы ингибирования полимеризации стирола? В тексте не указаны литературные ли это данные или данные автора.

3. Желательно было бы обосновать выбор хинонов и мономеров, использующихся в работе.

4. Есть разночтение текста автореферата и рис. 1. Как видно на рис.1, скорость полимеризации может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от природы хинона по сравнению с полимеризацией без хинона. Однако в тексте утверждается, что «При полимеризации стирола в присутствии 0.10 мол.% ДАК, 0.25 мол.% *n*-хинонов и 0.80 мол.% Bu_3B наблюдается увеличение начальной скорости по сравнению с полимеризацией в отсутствие *n*-хинонов, при этом независимо от природы последнего скорость процесса характеризуется близкими значениями».

5. Подпись спектра ЭПР на рис.8, вероятно, ошибочна. Можно предположить, что речь идет не о радикале роста, а об аддукте радикала роста со спиновой ловушкой, поскольку спектр отвечает не С, а N-центрированному радикалу.

Высказанные замечания не нарушают положительного впечатления о работе.

Работа Лудина Д.В. по своей актуальности, научной и практической значимости и новизне соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к

кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а сам автор, Лудин Дмитрий Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

доктор химических наук,
профессор кафедры высокомолекулярных соединений
химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова



Черникова Елена Вячеславовна

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

E-mail: chernikova_elena@mail.ru

тел. +7 495 939 54 06

30.08.2018

