

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора ИПХФ РАН

Доктор химических наук



Э.Р. Бадамшина

июня 2019

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Леньшиной Нины Александровны «Синтез и модификация пористых и блочных полимерных матриц под действием видимого излучения с использованием *o*-хинонов в качестве фото-активных компонентов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06. – «Высокомолекулярные соединения»

Получение полимерных материалов с различной функциональностью является актуальной задачей в области химии высокомолекулярных соединений. Одним из вариантов получения функциональных полимерных материалов является использование фотоиницируемых процессов. В ИМХ РАН проводятся систематические исследования способности *o*-хинонов, в частности, 9,10-фенантренхинона и систем на основе пространственно затруднённых *o*-бензохинонов инициировать радикальную полимеризацию под действием видимого излучения. Использование инициирования видимым светом позволяет осуществлять полимеризацию в слоях толщиной несколько миллиметров, задавать соответствующий рисунок на поверхности и в объёме полимерного материала, а также применять компьютерные маски, генерируемых стандартным проекционным оборудованием. Диссертационная работа Леньшиной Нины Александровны посвящена исследованию возможности использования фоточувствительности *o*-хинонов – 9,10-фенантренхинона и производных 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона – к видимому излучению для получения и функционализации блочных и пористых полимеров.

Диссертационная работа Леньшиной Н.А. изложена на 133 страницах, и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов выполненного исследования, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 234 ссылки.

Во введении дается обоснование актуальности темы работы, четко формулируются цели и задачи проводимого исследования, кратко приводятся

основные результаты проведенных исследований, их научная новизна и практическая значимость, приводятся сведения об опубликованных автором работах и личном вкладе автора в проведенные исследования, приводятся сведения о методах исследования, использованных в работе, и описывается структура диссертации.

Глава 1. Литературный обзор содержит детальный анализ литературы, посвященной способам функционализации пористых полимерных монолитов и применению реакции фотовосстановления *o*-хинонов для инициирования свободнорадикальной полимеризации под действием видимого излучения. В обзоре описаны основные методы получения функционализированных полимеров на основе дивиниловых мономеров прямым синтезом и обобщены сведения о способах пост-функционализации пористых полимеров. Также кратко обобщены литературные данные о полученных *o*-бензохинон-содержащих полимерах и сшитых пирокатехин-содержащих полимерах. На основании проанализированных литературных данных делается вывод об актуальности исследований в области получения функционализированных полимерных материалов с использованием фотоиндуцируемых реакций, а также перспективности использования *o*-хинонов для получения полимерных материалов с различной функциональностью в пределах одного полимерного монолита под контролем видимого излучения.

Глава 2. Обсуждение результатов начинается с описания объектов исследования и выбора методов анализа, используемых в работе. Стоит отметить, что важное значение имеет выбор методов исследования реакций, поскольку они проходят в сшитой полимерной матрице и анализ степени их протекания методами аналитической химии затруднителен. Выбранный в работе метод УФ- и видимой спектроскопии и использование иммерсионных жидкостей позволяет с достаточной степенью достоверности делать количественные выводы о прохождении изучаемых реакции как в сшитой блочной, так и в пористой полимерных матрицах. Глава разделена на две части. В первой части обсуждаются результаты исследований по получению полимерных материалов, содержащих 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноновые фрагменты, и изучению их свойств в реакциях фотовосстановления и комплексообразования. Здесь подробно описан синтез пленочных и пористых полимеров, функционализированных 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноновыми фрагментами. Научной новизной отличается сравнительное исследование кинетики фотовосстановления 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноновых фрагментов в растворе, полимерной блочной матрице и на поверхности пор пористого полимерного монолита. Показано, что скорость фотовосстановления 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноновых фрагментов в полученных блочных полимерах зависит от свойств полимерной матрицы и слабо зависит от природы амина, вводимого в систему в качестве донора водорода. Установлено, что скорости фотовосстановления 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноновых фрагментов на поверхности пор в присутствии *N,N*-диметиланилина и *n*-метил-*N,N*-

диметиланилина практически одинаковы, в то время, как в растворе они различаются почти в 6 раз.

Следующий подраздел работы посвящен оптически-контролируемому введению металлокомплексов в полимерную матрицу. В работе описан способ получения полимеров, содержащих одновременно комплексы молибдена и трифенилсурьмы, за счет различного механизма образования металлокомплексов *o*-бензохинонами (окислительное присоединение) и пирокатехинами (кисотно-основной механизм). Получены полимеры с заданной концентрацией комплексов молибдена за счет варьирования от времени облучения пленки и времени обработки облучённой полимерной пленки в растворе соли металла. Разработанные методики имеют большую практическую значимость для получения металлосодержащих полимеров, так как позволяют осуществить локальное оптически-контролируемое введение определенного количества одного или нескольких металлокомплексов в полимерную матрицу.

Интересным результатом является получение пористых сурьмасодержащих полимеров, способных обратимо присоединять кислород воздуха. В ходе работы было установлено, что скорость абсорбции кислорода воздуха такими пористыми полимерами на 3 порядка выше, чем аналогичным плёночным материалом и сопоставима со скоростью процесса в растворе.

Во второй части Главы 2 приводятся результаты исследований по синтезу и гидрофобизации пористых полимеров с использованием реакции фотовосстановления 9,10-фенантренхинона. Показано, что введение 9,10-фенантренхинона в смесь диметакрилового олигомера и порообразователя позволяет фотолитически получать толстые пористые монолиты. В ходе работы установлено, что пористые полимеры на основе диметакрилатов ДМЭГ, ТГМ-3, ОКМ-2 и МДФ-2 являются донорами водорода для фотовозбуждённой молекулы 9,10-фенантренхинона, при этом эффективная константа скорости фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в объёме пор не зависит от природы мономера и остаётся постоянной при изменении размера пор от десятков до сотен нанометров.

В работе предложена и впервые осуществлена иницируемая видимым излучением гидрофобизация пористых полимерных монолитов. Описанный способ модификации полимеров позволяет проводить гидрофобизацию поверхности и объёма пористых полимерных монолитов толщиной до 4 мм. При использовании фторированных метакрилатов получены полимеры с краевым углом смачивания $\theta = 150^\circ$. Практическую значимость представляет возможность осуществления фотогидрофобизации по данной методике с использованием компьютерных фотошаблонов и стандартной проекционной оптики. Показано, что минимальная ширина гидрофобного и гидрофильного участков, получаемых таким методом, составляет 30 мкм.

Глава 3. В последней главе приведен список всех использованных в работе соединений, подробно описаны методики проведения кинетических исследований реакции фотовосстановления в растворе и полимерных

матрицах, методики синтеза и функционализации полимеров, а также методов, использованных для их характеристики.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Название работы предполагает использование ряда *o*-хинонов, однако исследован достаточно узкий круг соединений.

2. На странице 49 описывается механизм получения функционализированных полимеров путем сополимеризации олигомера, функционализирующего мономера порообразователя, при этом утверждается, что большая часть функционализирующего мономера сополимеризуется у поверхности пор. Однако, в тексте не приводится каких-либо доказательств данного утверждения.

3. Неясно, почему не были проведены опыты по селективному введению металлокомплексов в пористый полимер.

4. Не совсем понятна логика выбора именно 9,10-фенантренхинона как фотоинициатора во второй части работы.

5. В пункте 2.3.1. описывается фотолитический синтез пористых полимерных матриц с использованием различных спиртов. Выбор спиртов в качестве порообразователей и их содержание в композиции никак не поясняется.

6. Кривые на рисунке 35 нарисованы в координатах, усложняющих понимание полученных результатов. Кажется более логичным представить эти данные в виде зависимости краевого угла смачивания от времени для различных концентраций ФХ в модифицирующем растворе.

Также имеются замечания по тексту диссертации:

1. В тексте диссертации встречается большое количество опечаток.

2. Часть обозначений осей на рисунках сделаны на английском языке.

3. Обозначения краевого угла смачивания и ряда других физических величин обозначены то обычным шрифтом, то курсивом.

Указанные замечания не влияют на общее положительное впечатление о рецензируемой диссертационной работе.

Рукопись и автореферат диссертации оформлены в соответствии с требованием ВАК. Научные положения, выводы и рекомендации, сделанные диссертантом, в целом обоснованные и правильные.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Материал диссертации Леньшиной Н.А. опубликован в 11 научных публикациях, из них 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертации, а также 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Опубликованные работы достаточно полно отражают суть исследования.

Исследования настоящей диссертационной работы проводились при финансовой поддержке грантов РФФИ: 13-03-97064-р-поволжье-а, 13-03-12225-офи-м, 14-03-31256-мол-а, 15-43-02603-р-поволжье-а, 15-33-20858-мол_а_вед.

Диссертационная работа Леньшиной Нины Александровны выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне, по своей актуальности,

научной новизне и практической значимости соответствует паспорту специальности 02.00.06. – «Высокомолекулярные соединения» и отвечает критериям кандидатских диссертаций. Диссертация представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, заключающейся в оптически-контролируемом синтезе полимеров с различной функциональностью с использованием реакции фотовосстановления *o*-хинонов, что определяет высокую научную и практическую значимость данной работы для развития химии полимерных материалов и смежных областей наук.

Диссертация соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Ленъшина Нина Александровна заслуживает присуждения ученой степени по специальности 02.00.06. – «Высокомолекулярные соединения».

Отзыв подготовлен старшим научным сотрудником, к.х.н. М.П. Березиным и одобрен на научном семинаре Отдела полимеров и композиционных материалов (ОПиКМ) ИПХФ РАН 7 июня 2019 г. Протокол заседания № 127.

старший научный сотрудник,
кандидат химических наук (02.00.06)

*Лаборатория радикальной полимеризации
отдела полимеров и композиционных материалов,*

М.П. Березин
*Михаил
Петрович*

Председатель семинара

д.х.н. (02.00.06)

Зав. лабораторией

Г.И. Джардималиева

Секретарь семинара

к.х.н. (02.00.06)

*металлополимеров
Гульжан Искакова*

*н.е. группа
того же отдела*

Контактная информация:

А.С. Джалмуханова
Айгуль Сафаргалиевна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики РАН

142432 г. Черноголовка, Московской обл., проспект акад. Семенова,
д. 1. Тел.: 8 (49652) 2-10-55, факс: (49652) 2-35-07, e-mail:
berezin@icp.ac.ru, dzhardim@icp.ac.ru, jalm@icp.ac.ru

Личные подписи заверяю

Ученый секретарь ИПХФ РАН

доктор химических наук



Б.Л. Психа