

ОТЗЫВ

на диссертационную работу **Колякиной Елены Валерьевны «Азотсодержащие соединения и комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами в контролируемом синтезе полимеров»**, представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Радикальная полимеризация много лет является одним из основных промышленных методов синтеза высокомолекулярных полимеров, главным образом из-за огромной и доступной мономерной базы, относительно низкой себестоимости выпускаемых продуктов, отработанности технологии синтеза и ряда других причин. При этом «классическая» радикальная полимеризация наряду с очевидными достоинствами характеризуется рядом недостатков, прежде всего – широким молекулярно-массовым распределением продуктов. Известно, что эта характеристика полимеров зачастую являются одной из определяющих при получении продуктов нового поколения, так как от этого показателя во многом зависят физико-химические и иные свойства полимеров. Поэтому поиск методов управления структурой и молекулярно-массовыми характеристиками полимеров является важнейшей задачей современной химии высокомолекулярных соединений. Одним из вариантов решения данной проблемы может быть использование метода контролируемой радикальной полимеризации. Эти подходы достаточно широко развиваются в последние годы и показывают положительные результаты в области синтеза новых функциональных полимеров с заданными свойствами. Поэтому разработка универсальных методов контролируемой радикальной полимеризации и их дальнейшая промышленная реализация является актуальной задачей.

Диссертационная работа Е.В. Колякиной написана по традиционному плану, она изложена на 399 страницах и состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы (654 наименования) и приложений. Диссертация включает 87 таблиц, 52 схемы и 105 рисунков.

Во введении достаточно четко и ясно сформулированы актуальность темы, цели, основные задачи и практическая значимость диссертационной работы.

В главе 1 представлена классификация методов контролируемой радикальной полимеризации, основательно и грамотно рассмотрены особенности радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибиравания металлцентрированными и нитроксильными радикалами с участием металлокомплексов, алcoxсиаминов и нитроксильных радикалов.

В главе 2 автором представлен комплекс исследований закономерностей контролируемой радикальной (со)полимеризации достаточно широкого круга мономеров – метилметакрилата, бутилметакрилата, стирола, N-винилпирролидона, акрилонитрила, высших эфиров метакриловой кислоты и винилацетата, в присутствии медиаторов на основе азотсодержащих соединений и комплексов металлов с пространственно-затрудненными, в том числе редокс-активными лигандами. На примере полимеризации стирола в присутствии нитроксилов имидозалинового ряда продемонстрирована связь эффективности алcoxиаминов и нитроксильных радикалов в процессах полимеризации по обратимому ингибированию с их пространственным и электронным строением. В результате Колякиной Е.В. предложен одностадийный метод генерирования *in situ* низкомолекулярных нитроксилов в процессе полимеризации мономеров (стирола и метилметакрилата) на основе аминов различного строения в сочетании с пероксидами, которые одновременно выполняют функцию окислителя и инициатора.

В работе также подробно изучены закономерности полимеризации в присутствии пространственно-затрудненных высокомолекулярных нитроксильных радикалов и показано, что они являются более эффективными регуляторами полимеризации по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Интересно, что проведение синтеза в присутствии нитрозосоединений и нитронов позволяет проводить синтез (со)полимеров на основе (мет)акриловых мономеров, стирола и N-винилпирролидона с контролируемыми молекуларно-массовыми характеристиками и скоростями, сопоставимыми со скоростью полимеризации на традиционных радикальных инициаторах. Автором предложена интересная комплексная методика анализа строения высокомолекулярных алcoxиаминов, которая основана на сочетании подхода их модификации и термолиза с применением MALDI-TOF анализа. Разработанный способ позволил впервые установить структуру высокомолекулярных алcoxиаминов, получаемых *in situ*. Проанализирован вклад побочных процессов полимеризации, приводящих к снижению концентрации различных медиаторов полимеризации и их источников, а также выявлены причины отклонения процессов полимеризации от условий обратимого ингибирования в случае (мет)акриловых мономеров.

В представленной к защите работе впервые для регулирования полимеризации виниловых мономеров в условиях радикального инициирования были использованы комплексы меди, марганца и кобальта, содержащие в своем составе редокс-активные лиганды. Выявлено, что важную роль в процессе полимеризации играет не только атом металла в комплексе, но и природа лигандов. Например, наличие в комплексах марганца лигандов, способных участвовать в окислительно-восстановительных процессах, в зависимости от условий позволяет рассматривать данные системы как инициирующие, ингибирующие и

контролирующие полимеризацию метилметакрилата и стирола. Полимеризация с переносом атома в присутствии комплекса марганца, содержащего в своем составе иминобензо-семихиноновый и амидофенолятный лиганды, является первым примером реализации данного механизма в присутствии производных марганца.

Исследование процесса инициирования с участием иминобензохинонового комплекса кобальта показало, что процесс может протекать как по механизму вырожденной передачи цепи, так и по механизму с переносом атома, что дает дополнительную возможность управления процессом полимеризации и получать продукты с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Установлено, что наличие о-аминобензосемихинонового лиганда в структуре комплекса кобальта позволяет минимизировать вклад каталитической передачи цепи при полимеризации метилметакрилата в отличие от порфириновых, оксимовых и других известных комплексов кобальта. Такое изменение механизма при замене лиганда в комплексе кобальта играет важную роль в плане направленного выбора регуляторов полимеризации и повышения селективности процессов функционализации полимеров.

Следует также отметить, что использованные подходы к генерированию стабильных нитроксильных радикалов *in situ*, а также к созданию каталитических систем на основе комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами позволили автору разработать оригинальные методики получения функциональных статистических, градиентных и блок-сополимеров.

Приятно отметить, что в представленной диссертации на основании глубоких теоретических исследований предложены пути решения и практических задач. Так, автором предложена методика синтеза депрессорных и вязкостных присадок к дизельным топливам и нефтяным маслам на основе (ко)полимеров высших эфиров метакриловой кислоты в условиях ингибиования высокомолекулярными нитроксильными радикалами, формируемыми *in situ*. Полученные полимеры, испытанные в качестве вязкостных присадок, показали относительную устойчивость к механической деструкции. Все это свидетельствует о перспективности предлагаемого подхода. Интересным также с практической точки зрения является предложение использования доступных и недорогих первичных и вторичных аминов при генерировании низкомолекулярных нитроксилов в процессе полимеризации стирола и метилметакрилата.

В главе 3 автор тщательно и подробно описывает особенности проведения экспериментов, а также методики, использованные им в процессе реализации работы. Достоверность полученных результатов подтверждается данными современных физических ме-

тодов исследования: гель-проникающее хроматографии, термографии, ЭПР-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, ЯМР, УФ и ИК-спектроскопии и других.

Вместе с тем при положительной оценке диссертационной работы в целом, считаю необходимым сделать следующие замечания.

1. В автореферате диссертации (стр. 20-21, табл. 7) при рассмотрении результатов термолиза высокомолекулярных алкоксиаминов (ВАА) в присутствии различных агентов делается вывод об отсутствии влияния повышения температуры с 90 до 130 °С на уменьшение молекулярной массы. При этом сравнительные опыты для такого вывода в таблице не приводятся. Отсутствуют также структурные формулы ВАА 19-22.
2. В разделе диссертации, посвященному синтезу полимеров на основе различных виниловых мономеров в присутствии нитронов (стр. 170) со ссылкой на рисунки 58-60 делается вывод о протекании полимеризации мономеров без выраженного автоускорения. Хотя большинство опытов, приведенных на этих рисунках, свидетельствуют лишь об уменьшении этого автоускорения.
3. В табл. 56, стр. 215 диссертации приводятся депрессорные свойства полимеров, полученных в присутствии ФБН и МНП, при этом аналогичные свойства полимеров, полученных по «классической» схеме, не приводятся. Отмечается лишь, что синтезировать на «традиционном инициаторе» растворимые в дизельном топливе полимеры не удалось, что достаточно странно. Не приводятся и сравнительные данные по температурам застывания дизельного топлива в присутствии каких-либо известных промышленных присадок.
4. Автор неоднократно в диссертации отмечает, что одним из достоинств работы является ее практическая направленность и прикладное значение. Например, на стр. 9 диссертации в разделе «Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы» сообщается, что «научная новизна работы заключается в комплексном развитии универсального подхода контролируемой радикальной полимеризации... позволяющим регулировать процесс полимеризации в условиях максимально приближенных к промышленным», на стр. 10 - «новым вкладом в область контролируемой радикальной полимеризации является разработка практических подходов синтеза функциональных полимеров с определенным строением и физико-химическими свойствами, в частности получение вязкостных и депрессорных присадок на основе высших эфиров метакриловой кислоты для минеральных масел и гидроочищенных дизельных топлив». И хотя автором выполнен большой объем работ по синтезу полимеров с использованием подходов контролируемой ради-

кальной полимеризации, которые безусловно можно использовать в промышленности, однако работа бы значительно выиграла, если бы в ней содержался небольшой раздел, раскрывающий приведенные выше тезисы автора о потенциальном промышленном применении результатов.

Подводя итог изложенному, можно сделать вывод, что диссертация Колякиной Е.В. является серьезной профессиональной работой, в которой все элементы (работа с литературой, методическая часть, экспериментальные измерения и обсуждение результатов) выполнены на высоком научном уровне. Работа включает новизну и практическую значимость и будет интересна исследователям в области химии высокомолекулярных соединений. Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации. По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности диссертационная работа удовлетворяет требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор, Колякина Елена Валерьевна, достоин присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения (химические науки).

Официальный оппонент:

Доктор химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения (химические науки), директор по научным исследованиям и разработкам, заместитель управляющего директора АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. академика В.А. Каргина с опытным заводом»

«16 » февраля 2021 г

Ширшин Константин Викторович



Контактные данные:

Адрес места работы: 606000 г. Дзержинск Нижегородской области Восточная промзона, АО «НИИ Полимеров»,
Тел.: +7 915-956-10-06, e-mail: shirshin@nicp.ru

Подпись Ширшина К.В. заверяю.

Начальник АХО ФГУП «НИИ полимеров»

Джарбас
16.02.2021

Юрлова Е.А.
Е.А. Куварина