

В объединенный диссертационный совет 99.0.041.02 по химическим наукам при Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского и Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертацию  
Алыевой Алисы Биняминовны «Сопряженные динитроны  
глиоксалевого ряда как регуляторы радикальной полимеризации  
виниловых мономеров»,  
представленную на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальностям  
1.4.7. – Высокомолекулярные соединения и  
1.4.3. – Органическая химия**

### Актуальность темы.

Процессы псевдоживой радикальной полимеризации усиленно изучаются уже несколько десятилетий и при этом остаются одним из наиболее приоритетных направлений развития химии высокомолекулярных соединений. Несомненными преимуществами контролируемой радикальной полимеризации (КРП) являются возможность получения полимеров с заданными архитектурой и молекулярно-массовыми характеристиками, а главное, способность участия в ней широкого круга мономеров различного строения, что выгодно отличает ее от ионных процессов. Однако, кроме перечисленных положительных моментов, свойственных КРП, конечно, имеются и недостатки, главным из которых является очень высокая стоимость реагентов, используемых в качестве регуляторов полимеризации, что ощутимо повышает себестоимость производства полимеров на их основе, учитывая тот факт, что добавляются они, как правило, в довольно значительных количествах. Прежде всего, именно это останавливает

широкое промышленное внедрение RDRP (Reversible Deactivation Radical Polymerization) процессов.

Поэтому особенно актуальным являются разработка простых методов синтеза и испытание в процессах КРП новых реагентов, характеризующихся приемлемой ценой и хорошей эффективностью, в том числе регуляторов для проведения полимеризации с участием стабильных нитроксильных радикалов в условиях обратимого ингибирования.

Научная новизна работы, степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Основная научная новизна диссертации Алыевой А.Б. связана с применением динитронов глиоксалевого ряда в качестве медиаторов полимеризации стирола и метилметакрилата в условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами. По данному направлению получены наиболее ценные научные результаты. Используемые в работе простые методы синтеза регуляторов NMRP (фактически их прекурсоров) из доступного сырья расширили перечень возможных реагентов для проведения этого типа процессов. Впервые произведена оценка строения динитронов на закономерности контролируемого синтеза полистирола и полиметилметакрилата. Подробно изучено влияние условий процесса (температура, концентрация, соотношение реагентов, введение растворителя) на эффективность динитронов, состав и молекулярные массы продуктов, степень контроля над процессом. Рекомендованы условия получения полимеров с высокими выходами и достаточно хорошими показателями полидисперсности ( $M_w/M_n=1.5-2$ ). Показана возможность использования динитронов глиоксалевого ряда для одностадийного формирования трех- и четырехлучевых звездообразных полимеров. Убедительно показан псевдоживой характер полимеризации стирола и метилметакрилата (в присутствии сомономеров) с участием динитронов путем исследования зависимостей молекулярной массы продуктов от конверсии и пост-полимеризации образовавшихся высокомолекулярных алкоксиаминов.

Подобраны условия получения блок-сополимеров с хорошими выходами и показателями полидисперсности. Методами ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF, статического и динамического рассеяния света подробно охарактеризованы состав, структура и молекулярно-массовые характеристики (со)полимеров. Произведена оценка их теплофизических свойств (температура стеклования, склонность полимеров к термодеструкции).

Таким образом, Алыевой А.Б. получен целый ряд интересных результатов, которые важны в теоретическом и практическом планах и существенно расширяют знания в области контролируемой радикальной полимеризации.

Практическая значимость диссертации связана с возможностью промышленной реализации отработанных методов синтеза самих регуляторов, и полимеризации в их присутствии таких важнейших крупнотоннажных мономеров, как стирол и метилметакрилат, в условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами.

#### Достоверность полученных результатов.

Достоверность результатов, представленных в диссертации Алыевой А.Б. не вызывает сомнений и подтверждается как применением известных экспериментальных подходов к синтезу полимеров, так и использованием современных методов их анализа – ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии, MALDI-TOF масс-спектроскопии, динамического и статического рассеяния света, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии.

#### Замечания по работе.

1. Поскольку тема диссертации связана с синтезом и исследованием действия новых регуляторов радикальной полимеризации виниловых мономеров, то хотелось бы видеть данные об их испытаниях на более широком круге объектов, чем стирол и метилметакрилат, пусть и не столь подробные.

2. Как правильно отмечено во введении, одной из основных проблем применения методов псевдоживой радикальной полимеризации в промышленных масштабах является очень высокая стоимость регуляторов. Как следует из раздела «Экспериментальная часть», исходя из методики получения исследуемых динитронов, себестоимость их должна быть приемлемой. Хорошим свидетельством практической применимости проведенных исследований могла бы стать ориентировочная оценка стоимости их получения и сравнение ее с существующими аналогами.

3. Стр.152: Вопрос относительно данных по радиусам инерции макромолекул. Вообще считается, что методом статического рассеяния света, с приемлемой точностью радиус инерции можно определить для частиц размером начиная с величины  $\sim \lambda/20$ . Т.е. в условиях проводимого эксперимента ( $\lambda=660$  нм), минимально определяемый радиус инерции должен быть примерно 15-16 нм. Частицы, размером ниже этого значения не должны иметь выраженной угловой зависимости интенсивности рассеянного света. В то время как в таблице 16 на стр. 152 приводятся значения в диапазоне 6-10 нм. Необходимо пояснить каким образом были определены эти значения, поскольку они используются в работе для доказательства образования трех- и четырех-лучевых полимеров.

4. На стр. 143 приводятся данные о влиянии условий модификации полистиролов на теплофизические свойства продуктов. В таблице 14 сравниваются фактически темпы деструкции образцов, существенно отличающихся по молекулярной массе, что само по себе является не вполне корректным, поскольку хорошо известно, что степень деструкции сильно зависит от молекулярной массы полимера. Во-вторых, не совсем понятен основной посыл этого сравнения, т.к. в результате модификации теряется звездообразное строение макромолекулы, и молекулярная масса сильно снижается. При этом не обсуждается, какое влияние оказывает концевая группа на последующую потерю массы полимером. В-третьих, для наглядного сравнения явно не хватает образцов близкой молекулярной

массы, полученных методами классической радикальной полимеризации, т.е. не содержащих термически лабильных групп.

5. Стр. 71, предлагаемая схема 34, объясняющая причины увеличения полидисперсности полистиролов с повышением температуры при полимеризации в присутствии БДН ничем не подкреплена.

6. На стр. 107 (2 абзац) указано, что сополимеры стирола и ММА обогащены звеньями ММА, фактически наблюдается обратная картина.

7. Некорректный микровывод при сравнении ММР сополимеров на основе БДН и ФДН на стр. 79 (рис. 5 и 6): «в отличие от динитронов, содержащих алкильные заместители в своем составе, ММР ПС, полученного в присутствии ФДН, унимодальное». Согласно рисункам 5 и 6 – унимодальное ММР наблюдается в обоих случаях.

В целом указанные замечания не затрагивают существа и значимости полученных результатов и в ряде случаев носят рекомендательный характер. Поставленная автором цель достигнута. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. В диссертации подробно описаны и интерпретированы новые данные, имеющие научную новизну и неплохие практические перспективы. Результаты имеют существенное значение для развития химии высокомолекулярных соединений в области контролируемой радикальной полимеризации.

Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают основное содержание диссертации. По теме диссертации Алыевой А.Б. опубликовано (в соавторстве) 6 статей в изданиях из перечня ВАК, результаты представлены на научных конференциях различного уровня.

Считаю, что диссертационное исследование Алыевой А.Б. соответствует пунктам 1-4 паспорта специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения и пунктам 1, 3 паспорта специальности 1.4.3 – органическая химия (химические науки). По основным критериям (цельность и законченность работы, ее значение для научного направления,

