

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Алыевой Алисы Билямитовны «Сопряжённые динитроны глиоксалевого ряда как регуляторы радикальной полимеризации виниловых мономеров», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения и 1.4.3.- Органическая химия.

Автореферат диссертационной работы Алыевой А.Б. представляет собой изложение результатов исследования, направленного развитие подхода радикальной полимеризации контролируемой нитроксильными радикалами, которые образуются *in situ* из нитронов. Новизна исследования состоит в использовании в качестве предшественников нитроксильных радикалов динитронов. Использование динитронов позволяет в зависимости от реакционных условий получать полимерные цепи разной топологии: линейные и звездообразные. Актуальность использования сопряжённых динитронов глиоксалевого ряда обуславливается наличием простых и эффективных методик их синтеза. В рамках диссертационного исследования автор проделала большой объём экспериментальной работы: определено влияние структуры динитрона, а также условий полимеризации (концентрация динитрона и температура) на кинетику процесса и характеристики получаемого полимера на примере полимеризации стирола и метилметакрилата. Была изучена структура и гидродинамические характеристики получающихся полимерных цепей, а также термические свойства полимеров.

В своей работе, автор использовала широкий спектр физико-химических методов исследования, таких как гель-проникающая хроматография, спектроскопия ЯМР, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрия, динамическое рассеяние света, вискозиметрия, масс-спектрометрия и др., что подчеркивает широту проведенного исследования и компетентность автора в выбранной им теме. Выводы диссертационной работы, сделанные автором, обоснованы и не вызывают сомнений. Работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне, а полученные результаты имеют существенное фундаментальное и прикладное значение.

Тем не менее, к тексту автореферата имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Согласно ИЮПАК величину \bar{D} следует называть дисперсностью, а не полидисперсностью.
2. Автор объясняет более низкую акцептирующую способность ФДН среди исследованных динитронов, в том числе, стерической затрудненностью, создаваемой фенильными заместителями. Однако, структура БДН является более стерически затрудненной по сравнению со структурой ФДН, при этом акцептирующая способность БДН, по данным автора, выше.
3. Как показано на рисунке 1, полимеризация стирола в присутствии МДМ и БДН проходит с сопоставимыми скоростями, однако зависимости молекулярной массы получаемого полимера от конверсии существенно различаются. С чем автор связывает несущественное изменение молекулярной массы полимера, получаемого в присутствии БДН при увеличении конверсии мономера от 10 до 40%?
4. На рисунке 3в представлены зависимости индекса дисперсности получаемых полимеров от конверсии мономера. Для случая полимеризации стирола в массе мономера в присутствии МДН наблюдается резкое уменьшение индекса

- дисперсности после конверсии 70%. Автор утверждает, что этот факт свидетельствует о реализации механизма обратимого ингибирования. Однако, для полимеризации по механизму обратимого ингибирования характерно резкое снижение индекса дисперсности на малых конверсиях, за которым следует плавное снижение до конверсий 80-90%, после чего наблюдается резкий рост дисперсности в виду увеличивающегося вклада реакции квадратичного обрыва радикалов полимерных цепей.
5. В таблице 1 неверно вычислены значения $M_{n, теор}$ – не учтены значения молекулярной массы исходных макроалкоксиаминов.
 6. Автором был использован продукт сополимеризации ПММА-со-ПС в качестве макроинициатора полимеризации стирола и акрилонитрила. Согласно таблице 3, прирост молекулярной массы в случае полимеризации стирола соответствует конверсии мономера, в случае же полимеризации акрилонитрила прирост молекулярной массы примерно в 2 раза ниже ожидаемой исходя из конверсии мономера. Как автор интерпретирует данный экспериментальный факт?
 7. В разделе «Исследование строения и термической стабильности полистиролов, полученных в присутствии сопряженных α -динитронов» автор приводит очень наглядную Схему 2, однако, к сожалению, в дальнейшем тексте никак эту схему не использует, хотя отсылки к данной схеме существенно облегчили бы понимание материала читателем.
 8. Очевидно, что при использовании 3-х кратного избытка динитрона по отношению к инициатору в процессе полимеризации преимущественно получается полимер линейной структуры. К такому же выводу приходит автор по результатам MALDI-TOF анализа. При этом, как указывает автор, данный метод не позволяет определить локализацию нитроксильной группы в полимерной цепи. Для исследования локализации нитроксильной группы автор проводит эксперименты по «модификации» полимерных цепей, однако данные эксперименты проводятся на образцах полимеров, синтезированных в совершенно других условиях, а именно в условиях двукратного недостатка динитрона по отношению к инициатору, что подразумевает преимущественное образование звёздообразных полимерных цепей. Использование полимерных цепей разной топологии в экспериментах, которые по своей сути должны дополнять друг друга, выглядит не логичным.
 9. В части экспериментов по «модификации» полимерных цепей использовались растворители с температурой кипения существенно ниже температур, при которых эти эксперименты проводились. Чем обуславливался выбор растворителей? Была ли возможность провести все эксперименты с использованием одного растворителя?
 10. Как автор может объяснить существенно различающиеся изменения в параметрах молекулярно-массового распределения полимера при его модификации в присутствии разных соединений (ДАК, $СВг_4$, O_2 , нитроксильный радикал)?
 11. Автор утверждает: «предложенный метод модификации ВАА позволяет повысить термическую стабильность синтезированных полимеров за счёт замены лабильного нитроксильного фрагмента на атомы брома и водорода соответственно. Энергия связи C-ON в алкоксиамине составляет ~127 кДж/моль, а для связей C-Br и C-H равна 293 и 35 кДж/моль соответственно». Энергия связи ~127 кДж/моль подразумевает, что термоллиз данной связи в условиях термического анализа

полностью происходит на температурах около 200°C, при этом термическая деструкция исходного ВАА начинается в районе 330°C. Каким образом, по мнению автора, термолиз лабильной связи C-ON сказывается на термической стабильности полимера?

Впрочем, приведённые замечания нисколько не умаляют актуальности и значимости полученных результатов. Диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013г., а ее автор, *Альева Алиса Биняминовна*, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. – Органическая химия.

Пархоменко Дмитрий Александрович
кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.17. – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества
старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии
тел. (383) 330-55-04
e-mail: parkhomenko@nioch.nsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 г. Новосибирск, проспект Лаврентьева, д.9

18 мая 2022

Согласен на сбор, обработку, хранение и размещение в сети «Интернет» моих персональных данных (в соответствии с требованиями приказа Минобрнауки России № 662 от 01.07.2015г.), необходимых для работы диссертационного совета 99.0.041.02.

Подпись Пархоменко Д.А. заверяю.

Ученый секретарь НИОХ СО РАН

18 мая 2022



к.х.н. Бредихин Р.А.