

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт



"18" мая 2022 г.

Д.Х.Н. А.В. Якиманский

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертацию Алъевой Алисы Биняминовны

«Сопряженные динитроны глиоксалевого ряда как регуляторы радикальной
полимеризации виниловых мономеров»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальностям

1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

1.4.3. – Органическая химия

(химические науки)

Контролируемая радикальная полимеризация виниловых мономеров является в настоящее время мощным инструментом в разработке ряда новых полимерных материалов, благодаря предоставляемой ею возможности получения ряда блок-сополимеров, а также полимеров сложной архитектуры, таких как полимерные звезды, щетки, сверхразветвленные полимеры и т.д. Одним из наиболее важных классов таких полимеризационных процессов является контролируемая радикальная полимеризация с обратимым обрывом цепи, к которому относится и полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов, вводимых в систему изначально или генерируемых *in situ*. Одним из недостатков этого подхода является весьма ограниченный набор полимеризуемых с его помощью мономеров. Для преодоления этого недостатка необходим поиск новых катализитических систем, позволяющих направленно регулировать все стадии синтеза полимеров, включая инициирование, рост и обрыв цепи. Поэтому актуальность и своевременность диссертационной работы А.Б. Алъевой, посвященной разработке методики синтеза высокомолекулярных алкооксиаминов на основе

сопряженных динитронов глиоксалевого ряда как новых прекурсоров нитроксильных радикалов и регуляторов контролируемой радикальной полимеризации не вызывают сомнения.

Диссертация изложена на 183 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка и 17 таблиц, и включает в себя введение, раскрывающее актуальность и новизну проведённого исследования; обзор литературы, посвящённый обсуждению механизмов и практической применимости контролируемой радикальной полимеризации вообще и, в частности, полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов, а также различным способам генерации последних *in situ*, методическую часть, в которой описаны источники всех исходных соединений, а также методики синтеза и исследования всех синтезированных полимеров, обсуждение результатов, выводы и список литературы, включающий 188 библиографических источников.

Общее содержание работы достаточно полно отражено в рисунках и таблицах. Полученные результаты подробно обсуждены в соответствующих разделах и обобщены в выводах.

При выполнении диссертационной работы А.Б. Алыевой был получен ряд новых результатов, имеющих высокую фундаментально-научную значимость. Здесь необходимо отметить, в первую очередь, результаты исследований молекулярно-массовых характеристик и кинетических закономерностей образования полистирола (ПС) в условиях обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации в присутствии предложенных автором α -динитронов глиоксалевого ряда. Было продемонстрировано значительное влияние структуры динитрона и условий полимеризации стирола (СТ), таких как концентрация динитрона (от 0,5 до 3 мол.%) и температура (от 70 до 130°C) на кинетику формирования цепей полистирола и их молекулярно-массовые характеристики. В частности, скорость полимеризации стирола в присутствии N,N-дифенилглиоксальдинитрона (ФДН) выше скорости его полимеризации с участием N,N-диметилглиоксальдинитрона (МДН) и N,N-ди-третбутилглиоксальдинитрона (БДН), содержащих алифатические радикалы у атомов азота, что связано с более низкой способностью ФДН акцептировать радикалы инициатора и макрорадикалы, по сравнению с МДН и БДН, вследствие стерических затруднений, создаваемых фенильными заместителями для подхода активных радикалов. При этом среднечисленные молекулярные массы синтезированных полимеров линейно возрастают с конверсией мономера независимо от строения динитрона, но использование БДН предпочтительно, поскольку в этом случае синтезированные полимеризацией в массе при 90°C полимеры

характеризуются унимодальным молекулярно-массовым распределением (в отличие от полимеров, синтезированных в присутствии МДН) и достаточно низкой полидисперсностью (в отличие от полимеров, полученных в присутствии МДН и ФДН). При повышении температуры полимеризации до 130°C оптимальные условия проведения процесса изменяются. В этом случае оптимальным является проведение полимеризации стирола в растворе ДМСО в присутствии МДН, что позволяет получать достаточно низкодисперсные полимеры.

Важным результатом работы является тот установленный автором факт, что в указанных оптимальных условиях (для МДН – 130°C, для БДН – 90°C) полимеризация имеет «живой» характер, о чем свидетельствует успешная реализация постполимеризации второй порции стирола высокомолекулярными аллоксиаминами (ВАА), полученными *in situ* при полимеризации первой порции мономера.

Автору удалось также найти оригинальный подход к контролю полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии исследуемых динитронов. Оказалось, что гомополимеризация MMA, независимо от строения динитрона, приводит к образованию полиметилметакрилата (ПММА) с высокой полидисперсностью. В то же время, полимеризация MMA при 110°C в присутствии 9 мол.% СТ с участием МДН или БДН дает сополимеры ПММА-ко-ПС, способные служить макроинициаторами полимеризации при добавлении второго сомономера – СТ или акрилонитрила (АН), приводящей к образованию блок-сополимеров П(ММА-ко-СТ)-б-ПС и П(ММА-ко-СТ)-б-ПАН, соответственно. Этот результат имеет не только высокое научное значение, но важен и в плане практического применения исследованных в работе динитронов для синтеза новых блок-сополимеров.

Говоря о практической значимости диссертационной работы А.Б. Алыевой, следует обратить особое внимание на то, что исследованные ею регуляторы полимеризации на основе сопряженных динитронов глиоксалевого ряда позволяют получать разветвленные трех- и четырехлучевые полимеры. Возможность образования таких полимеров была убедительно доказана с использованием метода MALDI-TOF для анализа синтезированных ВАА, результаты которого однозначно свидетельствуют о наличии нитроксильных фрагментов в ВАА. Для определения положения этого фрагмента в цепях синтезированных полимеров автором была применена оригинальная методика, основанная на проведении модификации ВАА в присутствии передатчиков цепи (додецилмеркаптан и четырехбромистый углерод), а также их термолиз с обрывом цепи на различных ингибиторах (кислород воздуха, 4,5,5- trimetil-2,2-диэтил-2,5-

дигидроимидазол-1-оксил) и на цианизопропильном радикале, образующемся при распаде инициатора (динитрил азобисизомасляной кислоты – ДАК). Установлено, что введение в систему передатчиков цепи и ингибиторов приводит к снижению значений молекулярной массы независимо от структуры используемого динитрона, что свидетельствуют о том, что нитроксильный фрагмент находится внутри полимерной цепи.

Для исследования конформаций и степени разветвленности синтезированных полимеров автор использовал методы статического и динамического рассеяния света, позволяющие получить значения форм-фактора и оценить компактность макролюбков. Полученные данные свидетельствуют о том, что в полученных полимерах могут присутствовать линейные и разветвленные участки, причем при использовании МДН и ФДН получаются более разветвленные полимеры, чем при использовании БДН.

Таким образом, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы А.Б. Алыевой также несомненны. В работе использован широкий ряд современных физико-химических методов исследования полимеров, данные которых являются взаимосогласованными, что обуславливает надежность представленных в работе результатов и правомерность сделанных выводов.

По результатам диссертации опубликовано 15 печатных работ, из них 6 статей в рецензируемых журналах и 9 тезисов докладов.

По диссертационной работе А.Б. Алыевой можно сделать следующие замечания.

1. В работе указано, что «в случае использования МДН и БДН с увеличением их концентрации снижается предельная степень превращения мономера в полимер и при 3 мол. % конверсия СТ составляет лишь порядка 50%» (стр. 74). Следовало бы обсудить возможные причины такой остановки роста цепи. Бимолекулярный обрыв с образованием «мертвых» цепей в качестве этой причины маловероятен, поскольку автор показал, что полученные полимеры способны к пост-полимеризации. Может ли эта причина быть связана с нахождением аллоксиаминовой связи внутри клубка, создающего трудности как для диссоциации этой связи вследствие «эффекта клетки», так и для диффузии мономера внутрь клубка?
2. На рис. 2 автор приводит зависимость M_n от конверсии для образцов ПС, полученных при 90°C в присутствии 1 мол.% ДАК и различных динитронов. При этом, если на эти графики добавить начало координат в качестве экспериментальной точки (молекулярная масса равна нулю при нулевой конверсии), то данные для ПС, полученного в присутствии МДН (кривые 1) при

его концентрации 1.5 мол.% (рис. 2б) и 3 мол.% (рис. 2в) практически идеально ложатся на прямые, идущие из начала координат, как должно быть для идеально контролируемой полимеризации. Между тем, именно для полимеризации в присутствии МДН отмечены самые высокие коэффициенты полидисперсности (рис. 3). Следовало бы дать предположительное объяснение именно сочетанию этих двух фактов, а не просто высокой полидисперсности, которую автор объясняет «параллельно протекающими в системе несколькими процессами» (стр. 76). Например, может ли при постоянном числе цепей, отражаемом линейностью зависимости среднечисленной молекулярной массы от конверсии, нарушаться необходимое условие узкодисперсности цепей, связанное с одинаковыми временем нахождения в активной форме и доступностью всех активных центров роста на протяжении всего процесса, вследствие нахождения этих активных центров внутри цепи в глубине полимерных клубков, все более ограничивающих доступность активных центров по мере роста размеров клубков?

3. В автореферате автор отмечает, что «введение в систему передатчиков цепи и ингибиторов приводит к снижению значений ММ независимо от структуры используемого ДН (табл. 5)» (стр. 17). Такие же данные приведены и в тексте диссертации (табл. 11-13). Между тем, вывод о том, что нитроксильный фрагмент находится внутри полимерной цепи, автор явно относит в автореферате только к полимерам, синтезированным в присутствии БДН (стр. 17), а в диссертации – только к полимерам, полученным в присутствии МДН и БДН (стр. 141).

Необходимо отметить, что сделанные замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не снижают общей ценности работы.

По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, а также по объему выполненных исследований и личному вкладу соискателя диссертационная работа А.Б. Алыевой «Сопряженные динитроны глиоксалевого ряда как регуляторы радикальной полимеризации виниловых мономеров» полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, согласно пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции с изменениями, утвержденными постановлениями Правительства РФ от № 335 от 21 апреля 2016 г. и № 426 от 20 марта 2021 г. Тема и содержание работы полностью соответствуют паспортам специальностей 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. – Органическая химия (химические науки), а ее автор, Алыева Алиса Биняминовна, заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по

специальностям 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. – Органическая химия (химические науки).

Автореферат и публикации адекватно и полно отражают основное содержание диссертации.

Отзыв ведущей организации обсужден на семинаре лаборатории «Полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред» ИВС РАН от 16 мая, протокол № 3.

Старший научный сотрудник лаборатории
«Полимерных наноматериалов и
композиций для оптических сред» ИВС
РАН, кандидат химических наук

Иван Владимирович Иванов



Иванов И.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН)
Почтовый адрес: 199004, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31, Россия
Тел: (812) 323-7407, эл. почта: imc@hq.macro.ru

17 мая 2022 г.

