

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
ВАВИЛОВОЙ АННЫ СЕРГЕЕВНЫ
" РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ
В ПРИСУТСТВИИ РАДИКАЛА БЛАТТЕРА И НЕКОТОРЫХ *n*-ХИНОНОВ "
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

Работа А.С. Вавиловой посвящена одному из наиболее актуальных и перспективных в современной химии направлений – разработке новых способов контролируемого синтеза полимеров. С практической точки зрения важно, что для достижения указанной цели диссертант выбрал псевдоживую радикальную полимеризацию, конкретно – метод обратимого ингибирования с участием стабильных и малоактивных радикалов. Цель работы заключалась в исследовании полимеризации ряда виниловых мономеров, а также их блок-сополимеризации в присутствии таких агентов обратимого обрыва как радикал Блаттера (РБ), и различные *n*-хиноны. Несмотря на то, что область контролируемой радикальной полимеризации уже "изъезжена вдоль и поперёк" многочисленными научными группами в течение 30 лет, автору удалось найти своё место в этом направлении. В работе А.С.Вавиловой впервые проведено исследование закономерностей радикальной полимеризации стирола в присутствии РБ, а также впервые изучены *n*-хиноны в качестве обратимых ингибиторов радикальной полимеризации.

Работа построена в традиционной форме: она состоит из *Введения*, *Экспериментальной части*, *Результатов и обсуждения*, *Выводов* и *Списка использованной литературы* из 155 наименований. Диссертация изложена на 144 страницах, содержит 37 рисунков и 14 таблиц. В свою очередь глава *Результаты и обсуждение* подразделяется на 3 параграфа.

Во *Введении* представлены актуальность и новизна исследования, объекты и цели исследования.

В *Литературном обзоре* уделено внимание полимеризации по механизму обратимого ингибирования в присутствии нитроксильных радикалов и алкоксиаминов; контролируемому синтезу полимеров в присутствии систем алкилборан – кислород; контролируемому синтезу полимеров в присутствии *o*-, *n*-хинонов и *N*-(арил)-*o*-иминохинонов; радикальной полимеризации с участием вердазильных и триазинильных радикалов.

В *Экспериментальной части* описаны методы очистки и синтеза веществ, используемых для проведения полимеризации и исследования полимеров, методики получения (со)полимеров, физико-химические методы исследования.

Третья основная глава посвящена всестороннему исследованию двух классов соединений – радикалов Блаттера и *p*-хинонов как возможных агентов контролируемого синтеза полимеров.

На мой взгляд, наиболее интересные результаты в этом исследовании получены в первой части работы. Впервые найдены оптимальные условия полимеризации стирола в контролируемом режиме под действием нетрадиционного агента – стабильного радикала Блаттера. Стоит отметить, что большинство работ в области стабильных радикалов в качестве обратимых ингибиторов ограничены нитроксильными, феноксильными и бороксильными, т.е. кислород-центрированными радикалами. Систематического изучения поведения азот-центрированных радикалов в радикальной полимеризации, насколько я знаю, не было.

А.С.Вавилова показала, что используя эквимольное соотношение ДАК и РБ, удаётся осуществить контролируемую полимеризацию стирола. При этом почти все полимерные цепи по данным МАЛДИ и УФ-спектроскопии оказываются "живыми". Хочу обратить внимание на тот факт, что в этих условиях можно получить ПС с коэффициентом полидисперсности 1,15, что практически недостижимо при использовании нитроксильных, а тем более бороксильных и феноксильных радикалов.

Во втором разделе этой главы представлены и обсуждены результаты исследования полимеризации ММА и некоторых других (мет)акриловых эфиров под действием 4-х *p*-хинонов различного строения: бензохинона, его дитрет-бутил-замещенного производного, нафто- и дурохинонов. Изучено влияние природы *n*-хинона на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров, и возможность протекания полимеризации в контролируемом режиме.

Замечу, что механизм полимеризации непростой. Возможно присоединение радикалов роста и по углеродному и кислородному атому хинона. Возможна реакция встраивания хинона в цепь. Механизм акта обрыва на образующихся макрорадикалах может быть как обратимым, так и необратимым. Велика вероятность обычного квадратичного обрыва радикалов роста. Нельзя исключить и другие реакции феноксильных макрорадикалов. Кроме того, хиноны являются малоактивными ингибиторами по отношению к радикалам роста ММА (за исключением бензохинона). Об этом свидетельствует ММ продукта ингибированной полимеризации и отсутствие индукционного периода на кинетических кривых. Поэтому ожидать, что полимеризация ММА и других метакриловых эфиров пойдёт по псевдоживому контролируемому режиму, вряд ли стоило. Тем не менее, диссертант проявила завидное трудолюбие и настойчивость, и ей удалось найти условия, в которых эта полимеризация имеет черты

живых процессов, а выделенный полимер может служить макроинициатором последующей полимеризации. Удалось получить и охарактеризовать блок-сополимеры.

В связи с этим хочу подчеркнуть как положительный момент работы тщательность всех опытов по проведению блок-сополимеризации. Для каждой системы были аккуратно расфракционированы продукты процесса, и блок-сополимер был очищен от примесей обоих гомополимеров. Это существенно повысило достоверность полученных результатов.

Полимеризация стирола с названными хинонами, как показано в третьей части *Результатов*, также протекает по сложному механизму, и её продукты также характеризуются широким ММР.

На мой взгляд, ценность результатов двух последних разделов диссертации заключается не в попытке найти ещё один класс агентов обратимого ингибирования. Здесь, увы, хиноны уступают нитроксилам по всем позициям. Главным научным достижением этой части работы считаю то, что полученные результаты опровергают общепринятые представления о том, что хиноны обрывают радикалы роста виниловых мономеров необратимо.

В порядке замечаний следует отметить следующие моменты.

1. В Литобзоре описанию общеизвестных результатов псевдоживой радикальной полимеризации под действием нитроксильных и бороксильных радикалов уделено основное внимание, и наоборот, поведению нетрадиционных агентов – азот-центрированных радикалов (РБ и др.) в радикальной полимеризации – всего 1/6 объёма.

2. По моему мнению, главным упущением в работе является отсутствие какой-либо количественной информации об активности хинонов. Если есть литературные данные о величине констант ингибирования, на них нужно было сослаться, если их нет, эти несложные эксперименты надо было сделать. Иначе у фраз типа "механизм полимеризации определяется активностью хинона" отсутствует конкретика.

3. В обсуждении результатов полимеризации ММА с участием хинонов неоднократно говорится, что процесс идёт по двум механизмам – ингибированному (реакция 54) и контролируемому (реакции 55-56). На самом деле оба механизма включают ингибированную полимеризацию. Только в первом случае ингибирование необратимо, а во втором обратимо. Альтернативой реакции ингибирования служит квадратичный обрыв, поскольку ингибирующая способность хинонов низка.

4. В тексте диссертации (с.40 и 119) говорится, что макромолекулы, получающиеся в присутствии хинонов, могут содержать до трех и даже до четырёх фрагментов хинона.

При этом ни химических формул, ни уравнений реакций не приводится. Возникает вопрос: как такие молекулы устроены и образуются?

Высказанные замечания носят частный характер и не затрагивают основных фундаментальных результатов и выводов работы. Экспериментальные результаты достоверны и оригинальны, выводы адекватно отражают полученные результаты. Автореферат и опубликованные работы, достаточно полно отражают содержание диссертации. Диссертационная работа Анны Сергеевны Вавиловой по своим целям и задачам, научной новизне, актуальности исследований, содержанию и методам исследования соответствует пунктам 1, 2, 4 паспорта специальности 1.4.7. - Высокомолекулярные соединения, и соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 N 335), а ее автор Анна Сергеевна Вавилова заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Доктор химических наук
(02.00.06. – Высокомолекулярные соединения.),
ведущий научный сотрудник
Зав.лаб. полимеризационных процессов
Химического факультета
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова» "

Заремский Михаил Юрьевич

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
телефон: 8-4959395409
e-mail: zaremski@mail.ru

Декан Химического факультета
Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова,
академик РАН



С.Н.Калмыков

Handwritten signature in blue ink
7. IX. 2022