

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
99.0.041.02 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И.
ЛОБАЧЕВСКОГО" МИНОБРНАУКИ РФ И ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
«ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» МИНОБРНАУКИ РФ ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 28 сентября 2022 г. №29

О присуждении Вавиловой Анне Сергеевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Радикальная полимеризация стирола и алкил(мет)акрилатов в присутствии радикала Блаттера и некоторых *n*-хинонов», в виде рукописи, по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения принята к защите 15 июня 2022 г. (протокол заседания №24) объединенным диссертационным советом 99.0.041.02 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Минобрнауки РФ (603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Минобрнауки РФ (603950, г. Нижний Новгород, Бокс–445, ул. Тропинина, 49); приказ Минобрнауки РФ №125/нк от 22.02.2017 г., №35/нк от 27.01.2020 г., №86/нк от 26.01.2022 г.

Соискатель Вавилова Анна Сергеевна, 1993 года рождения, в 2017 году

окончила магистратуру химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В период подготовки диссертации в 2017-21 г. соискатель освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения. На момент защиты диссертации Вавилова А.С. работает в должности специалиста по аналитической поддержке департамента научной поддержки производства, трансферов и контрактного производства в АО «Нижегородский химико-фармацевтический завод».

Диссертация выполнена на кафедре органической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Научный руководитель – кандидат химических наук Кузнецова Юлия Леонидовна, доцент кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Официальные оппоненты:

Заремский Михаил Юрьевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией полимеризационных процессов, ведущий научный сотрудник кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», без ученого звания.

Беганцова Юлия Евгеньевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории фотополимеризации и полимерных материалов ФГБУН

«Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН», без ученого звания.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», в своем положительном отзыве, подписанном Казанцевым Олегом Анатольевичем, доктором химических наук, профессором кафедры «Химические и пищевые технологии», утвержденном проректором по научной работе, доктором физико-математических наук, профессором Куркиным Андреем Александровичем, указала, что диссертационная работа Вавиловой А.С. «Радикальная полимеризация стирола и алкил(мет)акрилатов в присутствии радикала Блаттера и некоторых *n*-хинонов» соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 «О порядке присуждения ученых степеней» с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 №355 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Вавилова Анна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения. При рассмотрении диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний:

1) Как было указано выше, исследование и выявление ряда новых особенностей контролируемой радикальной полимеризации стирола в присутствии радикала Блаттера является, на наш взгляд, одним из важных достижений диссертации. В литературном обзоре, однако, описаны лишь 2 работы, связанные с данной темой – собственно, пионерская работа Блаттера 1968 г. и исследование полимеризации стирола в присутствии данного радикала (статья 2014 г.). В то же время, для понимания поведения радикала Блаттера в исследуемых системах полезными могли стать и другие работы – например,

более «свежий» обзор 2020 года: Yu Ji, Lanxin Long, Yonghao Zheng. Recent advances of stable Blatter radicals: synthesis, properties and applications // Mater. Chem. Front., 2020, 4, 3433-3443 (DOI: 10.1039/D0QM00122H). 2) На с. 23 литобзора в выводах из раздела 1.1. указано, что алкоксиамины «... находят широкое применение в синтезе полимеров с заданными свойствами». Однако такой вывод явно преждевременно делать на основе того, что опубликовано немало исследований контролируемой радикальной полимеризации двух типов мономеров (ММА и стирол) в присутствии алкоксиаминов, и в некоторых работах удалось несколько повысить конверсию и немного снизить полидисперсность полимеров. Какие конкретные примеры «широкого применения» может представить автор? 3) На стр. 61 диссертации (и на рис. 1 автореферата) описаны полученные данные о повышении скорости полимеризации стирола (в отсутствие ДАК) при увеличении концентрации радикала Блаттера от 0 до 0,25 % и далее до 0,4 % скорость полимеризации сначала резко снижается, а затем повышается. Убедительного объяснения такому характеру зависимости не представлено. 4) Вообще, исследование контролируемой полимеризации в присутствии радикала Блаттера оставило некоторое впечатление незавершенности, т.к. автору не удалось развить полученные научные результаты до достижения какого-то практически важного вывода. Все-таки среди задач диссертации по данному направлению работ указано «установление оптимальных условий полимеризации, позволяющих контролировать молекулярно-массовые характеристики полистирола». Но автором не показаны реальные преимущества синтеза полимеров данным способом по сравнению с другими вариантами контролируемой полимеризации (или отсутствие таких преимуществ, что тоже является важным выводом для оценки перспектив данного направления). Например, по направлению синтеза блок-сополимеров с использованием радикала Блаттера синтезирован только один образец, лишь для подтверждения сохранения активности синтезированного полистирола в радикальной полимеризации. При этом, гомополимеризация ММА в присутствии радикала

Блаттера не протекала. Проходит ли рост блока ПММА по механизму контролируемой полимеризации, автор не обсуждает. 5) То же самое можно сказать и об исследовании полимеризации стирола, алкилметакрилатов или алкилакрилата в присутствии хинонов. Несмотря на интересные научные результаты, исследование в этом направлении также не доведено до получения практически важных результатов. Т.е. хотелось бы видеть более выраженную практическую направленность подобных научных исследований контролируемой радикальной полимеризации с получением реально широко используемых на практике полимеров (ПММА, полистирол). Возможно, автору стоило сосредоточиться в работе на одном варианте контроля полимеризации, но изучить его более «широко и глубоко», в том числе получить и оценить практически важные свойства синтезируемых полимеров в сравнении с другими, ранее известными и применяемыми методами полимеризации.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК. В диссертации Вавиловой А.С. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты оригинальных исследований.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Кузнецова, Ю.Л. К вопросу о контролируемой радикальной полимеризации стирола в присутствии радикалов Блаттера / Ю.Л. Кузнецова, **А.С. Вавилова**, Ю.Б. Малышева, М.А. Лопатин, И.Д. Гришин, Т.О. Бурдюкова, Е.А. Забурдаева, Е.Ю. Полозов, А.Ю. Федоров // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2020. – Т. 69. - № 8. – С. 1470-1477 (научная статья, объем 0.50 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что Вавилова А.С. исследовала полимеризацию стирола в присутствии радикала Блаттера при 125°C. Установила, что при использовании радикального инициатора индукционный период отсутствует. Установила с помощью методов УФ-спектроскопии и МАДЛИ масс-спектрометрии, что радикал Блаттера на начальных стадиях полимеризации встраивается полностью в полимерную цепь и включается

почти во все макромолекулы, а синтезированный полистирол проявляет способность к реинициированию в синтезах пост-полимеров и блок-сополимеров.

2. Кузнецова, Ю.Л. Полимеризация метилметакрилата в присутствии 2,5-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинона / Ю.Л. Кузнецова, П.Г. Мозалева, **А.С. Вавилова**, Е.А. Калинина // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2020. – Т. 69. - № 4. – С. 763-767 (научная статья, объем 0.31 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что Вавилова А.С. установила, что радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии 2,5-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинона является сочетанием ингибированной и контролируемой радикальной полимеризации. Автором показано, что аддукт радикалов роста и *n*-хинона, образующийся в результате ингибированной полимеризации, является макроинициатором контролируемой радикальной полимеризации. Доля псевдоживого процесса определяется концентрацией *n*-хинона в исходной полимеризующейся композиции.

3. Калинина, Е.А. Полимеризация алкил(мет)акрилатов в присутствии *n*-хинонов / Е.А. Калинина, **А.С. Вавилова**, К.С. Сустаева, Ю.Л. Кузнецова // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2021. - № 9. – С. 1775-1783 (научная статья, объем 0.50 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что Вавилова А.С. показала, что кинетика полимеризации метилметакрилата, бутилметакрилата и бутилакрилата зависит от строения мономера и *n*-хинона. Автором исследовались *n*-хиноны: нафтохинон, *n*-бензохинон, дурохинон и 2,5-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинон, различающиеся ингибирующим действием. Для метилметакрилата и бутилакрилата обнаружены некоторые закономерности контролируемой радикальной полимеризации, в частности пост-эффект. Установлено, что бутилметакрилат в присутствии *n*-хинонов не полимеризуется по механизму обратимого ингибирования.

4. **Вавилова, А.С.** *n*-Хиноны в радикальной полимеризации стирола / А.С. Вавилова, Т.О. Бурдюкова, К.С. Сустаева, Е.А. Забурдаева, Ю.Л. Кузнецова // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2022. - № 2. – С. 374-381

(научная статья, объем 0.50 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что Вавилова А.С. исследовала полимеризацию стирола в присутствии *n*-хинонов различного строения, установила, что кинетика полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полистирола зависят от строения *n*-хинона. Образцы полистирола, полученные автором в присутствии *n*-хинонов, являются макроинициаторами пост-полимеризации и блок-сополимеризации. Автор показал, что скорость процесса и молекулярно-массовые характеристики пост-полимеров зависят от строения *n*-хинона. В блок-сополимеризации положение и характер заместителей в *n*-хиноне не оказывают существенного влияния на характеристики полимеров.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.06. – Высокомолекулярные соединения) **Заремского Михаила Юрьевича**, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией полимеризационных процессов химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Отзыв на диссертацию положительный. В отзыве отмечается, что 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 № 335), а ее автор Анна Сергеевна Вавилова заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения. Имеются замечания.

1. В литобзоре описанию общеизвестных результатов псевдоживой радикальной полимеризации под действием нитроксильных и бороксильных

радикалов уделено основное внимание, и наоборот, поведению нетрадиционных агентов – азотцентрированных радикалов (РБ и др.) в радикальной полимеризации – всего 1/6 объема. 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 идет 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 четырех 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.

Отзыв официального оппонента, кандидата химических наук (02.00.06. – высокомолекулярные соединения), **Беганцовой Юлии Евгеньевны**, старшего научного сотрудника лаборатории фотополимеризации и полимерных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук». Отзыв на диссертацию положительный. В отзыве отмечается, что диссертационная работа Вавиловой А.С. «Радикальная полимеризация стирола и алкил(мет)акрилатов в присутствии радикала Блаттера и некоторых *n*-хинонов», представленная на соискание ученой степени кандидата

химических наук, соответствует пунктам 1, 2, 4 паспорта специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения. Диссертационная работа Вавиловой А.С. является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности выбранной темы, объему материала, научной новизне, степени обоснованности научных положений и выводов, достоверности полученных результатов полностью отвечает критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (пп. 9-11, 13, 14 положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013), а ее автор – Вавилова Анна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения. Замечания: 1) При описании кинетики полимеризации ММА при 60°C в присутствии 0.25 мол. % НХ (стр. 14 автореферата и стр. 86 диссертации) утверждается, что до 30 % конверсии протекает ингибированная полимеризация, а затем обычная, сопровождаемая квадратичным обрывом. Смена механизма обрыва должна сказываться на молекулярно-массовых характеристиках. Вместе с тем ММ ПММА фактически не меняется с конверсией (рис. 6, кривая 3 автореферат или рис. 16, кривая 3 диссертация). Как это объяснить? 2) Электронный спектр поглощения ПММА, синтезированного в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % БХ (стр. 90, рис. 17в, кривая 2), отличается от спектров поглощения ПММА, синтезированных в присутствии ДХ и НХ (стр. 90, кривые 2 на рис. 17а и рис. 17б), значительно более высокой оптической плотностью. Почему? 3) Для пост-полимеризации стирола и формирования блок-сополимеров на основе полистирольных МИ, синтезированных в присутствии *n*-хинонов использовалась температура 125°C, в то время как для пост-полимеризации ПММА и ПБА, полученных в присутствии тех же самых *n*-хинонов, была выбрана температура 80°C. Почему выбраны разные температурные условия? Возможно ли использование для пост-полимеризации стирола более низких температур? И, наоборот, не приведет ли повышение температуры к возрастанию доли КРП в случае алкил(мет)акрилатов? 4) В экспериментальной

части в разделе 2.1 «Подготовка исходных веществ» (стр. 54) в описании синтеза 2,5-ДТББХ вес и количества веществ исходных реагентов приводятся с точностью до четвертого знака после запятой. Поскольку вес реагентов в методике указан в десятки грамм, подобная точность избыточна. 5) В экспериментальной части в разделе 2.3 «Методы исследования» (стр. 58) отсутствует информация о кювете, в которой проводилась регистрация электронных спектров поглощения. Проведенное в диссертации «в диапазоне длин волн 190-1100 нм» соответствует характеристикам спектрофотометра, однако, диапазон измерений также определяется материалом, из которого изготовлена кювета. 6) В тексте имеются неудачные формулировки, например подпись к рисунку 5 (стр. 67) «УФ-спектры хлороформенных растворов...». Встречаются также неточности, так при описании данных рисунка 11 (стр. 78) в тексте указана нумерация кривых со 2 по 4, в то время как рис. 11 содержит кривые 1, 2, 3. Необходимо отметить, что указанные замечания и возникшие вопросы не затрагивают основных выводов и итогов представленной диссертации и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных.

На автореферат поступило 4 отзыва.

1. Отзыв доктора химических наук (1.4.7. – Высокомолекулярные соединения) **Брюзгина Евгения Викторовича**, доцента кафедры «Технология высокомолекулярных и волокнистых материалов» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет». Отзыв на автореферат положительный. Замечания: 1) Почему для полимеризации бутилакрилата представлен ограниченный ряд *n*-хинонов по сравнению с другими мономерами? 2) Почему на рисунке 13 ММР-кривые 1а и 1б, 2а и 2б, относящиеся к одному и тому же полимеру, но полученные с помощью различных детекторов, не совпадают? По мнению автора отзыва, автореферат грамотно и логично построен, дает полное представление о диссертационной работе. Приведенные замечания являются

непринципиальными, автор работы, Вавилова Анна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

2. Отзыв доктора химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения) профессора **Колесова Сергея Викторовича**, главного научного сотрудника лаборатории полимерной химии Уфимского института химии УФИЦ РАН. Отзыв на автореферат положительный. Замечания: 1) Название работы несколько не точно отражает ее содержание. Если влияние *n*-хинонов изучено на полимеризацию и стирола и алкил(мет)акрилатов, то влияние радикала Блаттера только на полимеризацию стирола, хотя, исходя из названия, можно было ожидать аналогичных результатов и для алкил(мет)акрилатов. 2) На с. 10 есть фраза: «УФ-спектр маточного раствора после переосаждения полимера содержит полосы поглощения в области 250-280 нм, относящиеся к фенильным группам олигомерного ПС, следовательно, к 10% конверсии мономера весь РБ встраивается в полимерную цепь». Из чего это следует? Из текста реферата не понятно, каким образом автор связал расход РБ с конверсией. 3) На с. 16 автор говорит, что введение *n*-хинонов снижает скорость полимеризации бутилакрилата на начально этапе, затем скорость восстанавливается до значения неингибированной полимеризации. Однако кривая 3 на рис. 8 этого совсем не демонстрирует. Сделанные замечания относятся к недостаткам оформления реферата и принципиально не меняют положительной оценки работы. Автор отзыва считает, что Вавилова Анна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

3. Отзыв доктора химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения) **Якиманского Александра Вадимовича**, директора ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук». Отзыв на автореферат положительный. Замечания: 1) В автореферате кинетические данные представлены в виде зависимости конверсии от времени. С точки зрения обсуждаемых в работе процессов пост-полимеризации и

получения блок-сополимеров, которые предполагают режим «живых» цепей, было бы более правильно представить полулогарифмические зависимости конверсии от времени (кинетические графики первого порядка). 2) Многие зависимости среднечисловой молекулярной массы от конверсии, обсуждаемые в автореферате как линейные, линейными не являются, потому что представленные кривые не проходят через начало координат. Этот факт в автореферате не обсуждается. 3) Первый вывод сформулирован не вполне удачно, поскольку его первое предположение носит чисто констатирующий характер. Сделанные замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Автор отзыва считает, что Вавилова Анна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

4. Отзыв кандидата химических наук (02.00.02 – аналитическая химия) доцента **Пискуновой Марины Сергеевны**, заведующего кафедрой общей химии ФГБОУ ВО «Приволжский исследовательский медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации. Отзыв на автореферат положительный. При прочтении автореферата возникли следующие вопросы: 1) Почему при уменьшении концентрации РБ (рис. 1а, кривая 2) снижается скорость полимеризации и увеличивается индукционный период? 2) Почему при полимеризации ММА в присутствии нафтохинона наблюдается явный гель-эффект, но рост молекулярной массы при увеличении конверсии незначителен, в то время как в присутствии duroхинона – гель-эффект выражен слабо, а ММ линейно растет в ходе процесса, а в присутствии 2,5-ди-*трет*-бутилхинона гель-эффекта нет, при этом ММ немного увеличивается в ходе процесса? Данные вопросы не снижают ценности работы, не имеют принципиально значения и носят, скорее, уточняющий характер. Автор отзыва считает, что Вавилова Анна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области химии высокомолекулярных соединений, обосновывался их публикационной активностью в данных областях и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики синтеза пост-полимеров и блок-сополимеров ПС-*b*-ПММА с участием полимеров, синтезированных на основе радикала Блаттера и различных *n*-хинонов, которые способны выступать в роли макроинициаторов.

предложены оптимальные условия проведения радикальной полимеризации стирола и алкил(мет)акрилатов, а также количества радикала Блаттера, инициатора и *n*-хинонов, позволяющие осуществлять процесс в контролируемом режиме.

доказано направление взаимодействия различных *n*-хинонов с полиалкилакрилатным макрорадикалом с помощью метода УФ-спектроскопии.

Новых понятий и терминов введено не было.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что установлены условия полимеризации стирола и количества радикального инициатора и РБ, позволяющие проводить процесс до высоких конверсий мономера без индукционного периода, изучена способность ПС к реинициированию полимеризации. Показано влияние строения поли(алкил)акрилатного радикала роста на возможность реализации КРП в первичной и пост-полимеризации в присутствии *n*-хинонов. Установлено, что ингибирующая способность *n*-хинона оказывает существенное влияние на кинетические закономерности полимеризации стирола и молекулярно-массовые характеристики ПС. Доказана эффективность МИ, синтезированных в присутствии *n*-хинонов, в пост-полимеризации и блок-сополимеризации стирола, которая зависит от характера

заместителя в кольце *n*-хинона.

Применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс таких физико-химических методов анализа, как ЯМР-спектроскопия, УФ-спектроскопия, МАЛДИ масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография, что позволило определить строение полученных полимеров;

Изложены два подхода к использованию стабильных радикалов в полимеризации: введение стабильного радикала непосредственно в полимеризующуюся массу и получение стабильного радикала путем взаимодействия радикала роста с *n*-хиноном.

Раскрыто оптимальное соотношение стабильного радикала и радикального инициатора, позволяющее проводить полимеризацию стирола до высоких конверсий без автоускорения.

Изучены закономерности полимеризации стирола, метилметакрилата, бутилметакрилата и бутилакрилата в присутствии радикала Блаттера и *n*-хинонов: *n*-бензохинона, нафтохинона, duroхинона и 2,5-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохина, а также возможность синтеза пост-полимеров и блок-сополимеров, используя способность полученных полимеров к реинициированию.

Проведено усовершенствование способа синтеза узкодисперсного полистирола с участием стабильного азотцентрированного радикала Блаттера, что позволило проводить процесс до глубоких конверсий без автоускорения с сохранением низкой полидисперсности полимеров.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны системы, включающие стабильный радикал или стабильный радикал в сочетании с радикальным инициатором, позволяющие получать полимеры, способные выступать макроинициаторами пост-полимеризации и блок-сополимеризации.

определены условия проведения полимеризации алкил(мет)акрилатов, позволяющие перевести процесс взаимодействия кислородцентрированных

радикалов, образующихся при взаимодействии радикала роста с *n*-хиноном, со вторым радикалом роста из необратимого в обратимый.

создана система практических рекомендаций для проведения пост- и блок-сополимеризации с участием *n*-хинонов и радикала Блаттера, которые позволят предварительно оценить возможность осуществления полимеризации в зависимости от строения мономера и *n*-хинона;

представлены результаты исследования полимеров методами УФ-спектроскопии и МАЛДИ масс-спектрометрии, позволяющие предположить механизмы встраивания радикала Блаттера и *n*-хинонов в полимерную цепь.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с применением независимых физико-химических методов исследования с использованием комплекса сертифицированного оборудования, включающего ЯМР-спектрометр Agilent DD2 400, УФ-спектрометр Shimadzu UV-1800, жидкостной хроматограф Prominence LC-20VP “Shimadzu” с колонками Tosoh Bioscience, времяпролетный МАЛДИ масс-спектрометр Bruker Microflex LT.

Теория построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных данных и согласуется с общими принципами химии высокомолекулярных соединений.

Идея базируется на анализе литературных сведений, а также экспериментальных данных, накопленных к настоящему времени на химическом факультете Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского в области контролируемой радикальной полимеризации.

Использовано сравнение авторских данных с накопленной в литературе информацией о радикальной полимеризации, протекающей по механизму обратимого ингибирования с участием стабильных радикалов и хинонов;

установлено, что результаты, полученные автором при изучении полимеризации виниловых мономеров в условиях полимеризации, протекающей по механизму обратимого ингибирования с участием стабильного радикала Блаттера и кислородцентрированных радикалов, генерируемых *in situ*

путем взаимодействия радикала роста с *n*-хиноном, способствуют развитию теоретических основ синтетической химии высокомолекулярных соединений;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, включая поисковую систему SciFinder.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных, планировании и проведении синтетических экспериментов и полимеризации, получении, обработке и интерпретации экспериментальных данных, систематизации полученных результатов, апробации результатов, обсуждении и обобщении результатов. Подготовка публикаций по выполненной работе проведена автором совместно с научным руководителем и другими соавторами публикаций.

Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах, и автор многократно обсуждал их на российских и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области химии высокомолекулярных соединений.

Диссертационная работа Вавиловой Анны Сергеевны соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в редакции от 21.04.2016 № 335), и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важных научных задач: - установление оптимальных условий полимеризации стирола в присутствии РБ и ДАК, позволяющих получать узкодисперсный полистирол с высоким выходом, который способен проявлять иницирующую активность; - подбор условий проведения полимеризации алкил(мет)акрилатов и стирола в присутствии различных *n*-хинонов, способных перевести необратимое ингибирование процесса в обратимое, а ее автор, Вавилова Анна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

На заседании 28 сентября 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Вавиловой Анне Сергеевне ученою степень кандидата химических

наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, участвующих в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 чел., проголосовали за - 16, против - 0, воздержавшихся - 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета



Федюшкин Игорь Леонидович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Гушин Алексей Владимирович

28 сентября 2022 г.