**ОТЗЫВ официального оппонента**

на диссертацию Григорьевой Александры Олеговны «Контролируемый синтез и поверхностные свойства амфифильных сополимеров на основе фторированных (мет)акрилатов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

Мономеры, содержащие фторированные радикалы, и полимеры на их основе являются специфическими объектами с широким спектром важных специальных свойств. Долгие годы внимание исследователей приковано к таким полимерам и материалам. Сочетание же в полимере свойств таких соединений с гидрофильными мономерами открывает возможности по созданию амфифильных полимеров, проявляющих яркую поверхностную активность, адсорбционную способность, склонность к самоорганизации, что привлекает внимание различных научных коллективов последние десятилетия. Новым инструментом для создания таких объектов является контролируемая радикальная полимеризация, с которой связан современный синтетический бум, длящийся уже третье десятилетие. Такой всплеск исследований вызван простотой реализации и универсальностью методов контролируемой радикальной полимеризации по отношению к разным классам винильных мономеров, что выгодно отличает их от «живых» анионной и катионной полимеризации. Среди же техник контролируемой радикальной полимеризации наиболее перспективной представляется полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ полимеризация) в присутствии специальных серосодержащих соединений – агентов обратимой передачи цепи – благодаря отсутствию серьезных сложностей и ограничений, присущих другим видам контролируемой радикальной полимеризации, например, полимеризации с обратимым ингибированием на нитроксильных радикалах и полимеризации с переносом атома. Поэтому объединение в одной работе уникальных объектов

с наиболее перспективным методом синтеза представляется **крайне актуальным** и имеющим очевидное **практическое значение**.

Автор *выработал удачный подход* к изучению каждой новой полимеризационной системы «мономер – агент ОПЦ», заключающийся в исследовании влияния агента ОПЦ на кинетику полимеризации, изучении расходования агента ОПЦ и оценке величины константы передачи цепи на него, определении молекулярно-массовых характеристик получаемых полимеров и зависимости молекулярной массы от конверсии, проверке способности цепей к дальнейшему росту с новой порцией мономера и инициатора. Для БТК, способного обеспечить рост цепей по обоим направлениям, кроме того проводилось определение положения тритиокарбонатной группы в цепях полимера. Все это убедительно доказывает протекание полимеризации в «псевдоживом» режиме.

**Практической и теоретической важностью** отличается проведенное сравнение эффективности семи агентов ОПЦ при полимеризации 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата (ТФПМА). Шесть из них относятся к классу тритиокарбонатов и различаются строением стабилизирующей и уходящей группы. Подробное изучение полимеризации ТФПМА в присутствии этих агентов ОПЦ позволило сделать выбор в пользу ЦДТПА и ЦПДТ. Оба они являются тритиокарбонатами.

Для акрилатов выбор агентов ОПЦ более прост, чем для метакрилатов. Не вызывает никаких возражений использованный в этом качестве БТК при полимеризации октафторпентилакрилата и гексафторизопропилакрилата. Помимо высокой эффективности и практически отсутствующем эффекте замедления он наиболее перспективен для дальнейшей практической реализации разработок в виду простоты синтеза и низкой стоимости исходных компонентов.

*Большой интерес представляет* затронутая при обсуждении полимеризации октафторпентилакрилата и гексафторизопропилакрилата *проблема влияния растворителя на кинетику полимеризации и молекулярно-*

*массовые характеристики полимеров*, полученных в присутствии БТК. Автор провел сравнение полимеризации в массе с полимеризацией в бензоле, диоксане и метаноле. При этом были обнаружены определенные отличия, охарактеризованные как незначительные. К сожалению, не была предпринята попытка как-то их интерпретировать.

Другая *важная проблема*, поднятая автором при рассмотрении полимеризации октафторпентилакрилата и гексафторизопропилакрилата в присутствии БТК – *положение тритиокарбонатной группы* в цепях полимера, которое в случае БТК может быть терминальным, симметричным и асимметричным. Достоинством проведенного исследования является то, что положение тритиокарбонатного фрагмента определено на разных стадиях полимеризации, показано, как оно меняется с ростом цепи. Из приведенных данных видно, что для обоих акрилатов характерно асимметричное расположение тритиокарбонатной группы, причем степень асимметрии растет с конверсией. Не вполне понятен смысл эксперимента, описанного на стр. 77-78, в ходе которого наращивалась цепь на полимер уже содержащий тритиокарбонатный фрагмент, и было показано, что рост прошел по обоим направлениям, что совершенно очевидно. В интерпретации автора на низких конверсиях происходит образование терминальной структуры, которая далее трансформируется в асимметричную. Кажется, что данные табл. 7 по ПГФИПА говорят скорее о том, что при конверсии 4.9% полимер состоит из монозамещенного тритиокарбоната, но не по причине терминальности микроструктуры, а потому что система еще не перешла к основному равновесию. Полученные данные свидетельствуют о том, что в данной системе вероятность фрагментации более длинного радикала выше, и это сохраняется на протяжении всего процесса. Такой результат *важен для теоретического осмысления механизма ОПЦ полимеризации*, вызывающего до сих пор дискуссии. Особенно в свете того, что, как говорится автором сразу же за обсуждением положения $CS_3$ группы в цепи: «обычно принимается допущение, что константы присоединения и фрагментация не

зависят от длины цепи за пределами стадии димера/тримера». По-видимому, все же зависят.

В работе использована способность полимеров, содержащих в своих цепях тритиокарбонатную группу, к дальнейшему росту цепи, в том числе и с другими мономерами. Здесь открываются большие, практически не ограниченные возможности по синтезу блок-сополимеров. Эта задача решается в диссертации успешно, хотя выбор конкретных систем кажется произвольным: на ПОФПА-тритиокарбонате получены блок-сополимеры с АК, ТБА, ИБА, на ПТФПМА-тритиокарбонате – с АК, МАК, ГМА. Хотелось бы, конечно, видеть обоснование такого выбора.

В качестве *важного достижения* следует отметить обнаруженную резкую зависимость констант полимеризации ОФПА и ТБА и ГФИПА и ТБА от использованного агента ОПЦ. По всей видимости, данная зависимость проявляется только в случае полимерных агентов ОПЦ и объясняется избирательной сольватацией мономеров посевным полимером. *Значение этого наблюдения состоит в открывающихся возможностях регулирования микроструктуры полимерной цепи*, что, фактически, уже наблюдалось в этой работе, где замена посевного полимера приводила к изменению направления градиента мономерного состава. Интересно, что этот эффект сохраняется даже при проведении сополимеризации в ДМФА, где, казалось бы, роль избирательной сольватации должна если и проявляться, то в очень малой степени.

В целом, весь раздел диссертации, посвященный гомо- и сополимеризации фтор(мет)акрилатов в условиях ОПЦ, отличается очень обширной проделанной экспериментальной работой, результаты которой характеризуются **научной новизной** и имеют высокое **теоретическое значение** для развития химии высокомолекулярных соединений в области контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи. Весь экспериментальный материал обработан и проанализирован на высоком уровне.

Автором изучена самоорганизация и поверхностное поведение на границе раздела водный раствор-воздух синтезированных амфифильных сополимеров. Это является фундаментом для дальнейших исследований, связанных с решением разнообразных прикладных задач. **Практическая значимость** работы состоит в том, что она дает подробный инструментарий для синтеза подобного рода полимеров в широком диапазоне мономерных составов, молекулярных масс и различной микроструктурой цепи.

В работе на высоком уровне применены разнообразные современные физико-химические методы исследования, главным образом, ГПХ, спектроскопия MALDI-TOF, ЯМР спектроскопия и др. Все полученные экспериментальные данные и уровень их представления свидетельствуют о высокой квалификации автора как химика-исследователя.

В качестве общего замечания по работе вынужден отметить большое количество опечаток и несогласованностей в тексте. Кроме того, есть ряд конкретных замечаний и вопросов:

1. стр. 63. На подписи оси молекулярных масс на рис. 8, по-видимому, должен быть множитель $10^{-4}$, а не $10^{-3}$.

2. стр. 67. «Молекулярно-массовых исследований» - неудачное выражение.

3. стр. 67. Говорится об оптимальной концентрации БТК, но где критерий оптимальности?

4. стр. 72. Как понимать утверждение «Значение константы передачи цепи составило $C_{tr} \approx 1.3$ на всех этапах превращения» в отношении полимеризации ТФПМА в присутствии ЦПДТ? Ведь использование формулы, приведенной на стр. 63 диссертации, корректно только на начальных стадиях процесса, когда происходит трансформация исходного агента ОПЦ в полимерный. Если вклад передачи цепи на полимерный агент ОПЦ значителен, то полученные значения $C_{tr}$ будут существенно отличаться от истинных.

5. стр. 78. На рис. 18 отсутствует подпись, к чему относится рис. *а*, а к чему *б*.

6. стр. 88. «ПОФПА-БТК оказался не эффективным и в полимеризации ИБА» Из приведенных данных следует, что достаточно эффективным.

7. стр. 89, табл. 10. Следовало бы указать соотношение $CS_3$ фрагмента в посевном гомополимере к инициатору, которое имеет принципиальное значение, а не массовое содержание исходного полимера. Это относится и к дальнейшим обозначениям содержания полимерного агента ОПЦ в системе.

8. стр. 91-92, 98. Утверждение о том, что сополимеризация ОФПА и АК, ГФИПА и АК является азеотропной, не согласуется со значениями констант сополимеризации.

9. стр. 93. На рис. 29 не понятно появление хроматограмм в области меньших ММ, чем полимерный агент ОПЦ. Попытка дать объяснение на стр. 95-96 не оказалась удачной.

10. стр. 99. Почему автор делает заключение о росте цепей по одну сторону от тритиокарбонатного фрагмента в случае ГФИПА-АК, тогда как хроматограммы на рис. 33 свидетельствуют о сильно асимметричной, но не терминальной, микроструктуре?

11. стр. 106. N-винилпирролидон не обладает основными свойствами. Его выбор логичен, т.к. его полимер – один из самый изученных и распространенных среди водорастворимых. На стр. 127 снова говорится об ионизации звеньев ВП, но амидный азот не протонируется.

12. стр. 107. Комментарий под таблицей: видимо имелось в виду NВП, а не АК?

Указанные замечания носят сугубо частный характер, нисколько не снижая ценности работы.

Таким образом, считаю, что по уровню исполнения, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Григорьевой Александры Олеговны «Контролируемый синтез и поверхностные свойства амфифильных сополимеров на основе

фторированных (мет)акрилатов» является решением актуальной задачи химии высокомолекулярных соединений, заключающейся в синтезе новых амфифильных полимеров на основе фторированных (мет)акрилатов, полностью соответствует требованиям ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о присуждении учёных степеней», утвержденном постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., пункты 9–14, а ее автор, Григорьева Александра Олеговна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Профессор кафедры физической химии факультета химии веществ и материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)",
доктор химических наук (02.00.06. – Высокомолекулярные соединения),
доцент Сивцов
Евгений Викторович

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., дом 24-26/49 литера А,
тел. (812) 494-93-67, e-mail: sivtcovev@technolog.edu.ru

23 мая 2023 г.

*Я, Сивцов Евгений Викторович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н. И. Лобачевского и ИМХ им. Г. А. Разуваева РАН и их дальнейшую обработку.*

Подпись Сивцова Е.В.
Начальник отдела кадров