

ОТЗЫВ

на диссертационную работу 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 (химические науки).

Получение (со)полимеров с заданной архитектурой является важной задачей современной полимерной химии, так как позволяет целенаправленно решать задачи потенциальных потребителей материалов. Одним из типов перспективных полимеров являются амфифильные сополимеры. Такие сополимеры, благодаря способности к самоорганизации и амфифильным свойствам, могут стать перспективными материалами при использовании в качестве диспергаторов и загустителей для лакокрасочных материалов, носителей для доставки лекарств и в других областях. Одним из типов мономеров, имеющих перспективы при синтезе амфифильных полимеров, являются фторированные акрилаты, которые наряду с приданием полимерной молекуле гидрофобных свойств, улучшают такие важные показатели полимеров как термостойкость, устойчивость к УФ-излучению и действию окислителей, понижают энергию когезии и коэффициент трения.

Одним из способов получения таких сополимеров является псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи, протекающей по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ полимеризация). Поэтому исследование закономерностей синтеза амфифильных сополимеров с различной микроструктурой на основе фторированных (мет)акрилатов методом радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи по механизму присоединения-фрагментация, и исследование влияние структуры амфифильных сополимеров на их поверхностные свойства является актуальной задачей.

Диссертационная работа А.О. Григорьевой написана в традиционном для таких исследований стиле, изложена на 148 страницах и состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы (146 наименований). Диссертация включает 22 таблицы и 55 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы исследования и сформулирована цель работы, представлены научная новизна, степень разработанности темы исследования, теоретическая и практическая значимость работы, перечислены объекты и методы исследования. В литературном обзоре достаточно подробно рассмотрены процессы радикальной (со)полимеризации фторированных (мет)акрилатов как методом классической радикаль-

ной полимеризации, так и ОПЦ и другими методами контролируемой полимеризации. Кроме того, большая часть обзора посвящена вопроса самоорганизации амфи菲尔ных сополимеров, в том числе в монослоях Ленгмюра. Здесь хочется отметить высокое качество обзора и логичность изложения материала.

В главе 2 автор достаточно подробно описывает особенности проведения экспериментов, а также методики, использованные им в процессе реализации работы. Достоверность полученных результатов подтверждается данными современных физических методов исследования: ЯМР- и ИК-спектроскопией, гель-проникающей хроматографией, методами кондуктометрии и атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурным анализом, кристаллографическими и электрохимическими исследованиями.

Глава 3 начинается с исследования эффективности БТК в полимеризации фторированных мономеров: 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ОФПА) и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата (ГФИПА): показано влияние количества и распределения атомов фтора в алкильном радикале на полимеризацию обоих мономеров. Для подтверждения контролируемого характера процессов гомополимеризации ОФПА и ГФИПА в присутствии БТК были проанализированы молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. Определено, что в случае гомополимеризации ОФПА зависимость среднечисловой ММ от конверсии для всех концентраций имеет линейный характер, а дисперсность по молекулярной массе уменьшается с ростом степени превращения. В случае ГФИПА, молекулярная масса полимера также увеличивается с ростом конверсии, но до определенной степени превращения. С увеличением концентрации агента ОПЦ эффективность контроля молекулярно-массовых характеристик улучшается. На основе анализа криевых ММР автором было установлено положение группы агента. Показано, что при низких конверсиях тритиокарбонатная группа располагается преимущественно на конце цепи как в случае с полиОФПА, так и полиГФИПА.

Полимерные агенты ОПЦ ПОФПА-БТК и ПГФИПА-БТК показали свою эффективность в полимеризации ряда акриловых мономеров (ОФПА, ГФИПА, ТБА, АК). Показано, что кривые ММР полимеров являются унимодальными уже на ранних степенях превращения и сдвигаются в область больших молекулярных масс с ростом конверсии. Таким образом оказывается возможным получить не только фторированный полимер с большей молекулярной массой и низкой дисперсностью, но и амфи菲尔ные блок-сополимеры на основе фторакрилатов и акриловой кислоты. Так как непосредственная сополимеризация акриловой кислоты с фторакрилатами существенно затруднена из-за повышенной активности фторакрилатов, то автором предложено использовать ОПЦ в качестве способа решения этой проблемы. В результате впервые были определены ко-

эффективности активностей сополимеризации следующих мономерных пар: ОФПА-АК, ОФПА-ТБА, ОФПА-НВП, ГФИПА-АК, ГФИПА-ТБА, ГФИПА-НВП. Установлено влияние типа используемого ОПЦ-агента на микроструктуру получаемых на глубоких конверсиях сополимеров и синтезирован широкий набор амфифильных сополимеров различного строения.

Одним из способов получения амфифильных сополимеров может быть исчерпывающий кислотный гидролиз звеньев ТБА. Автором была исследована сополимеризация ОФПА и ТБА в массе в присутствии различных агентов обратимой передачи цепи – БТК, ПОФПА-БТК, ПТБА-БТК. Показано, что в случае низкомолекулярного ОПЦ агента, относительные активности мономеров имеют близкие значения, а сополимеризация является азеотропной. При использовании полимерных агентов относительные активности мономеров резко изменяются, что приводит к неравномерному распределению мономерных звеньев в полимерной цепи. При низкой конверсии цепи растут в основном за счет присоединения фторакрилата, обогащая фторированными звеньями конец макромолекулы. Противоположная ситуация наблюдается при сополимеризации в присутствии ПТБА-БТК (концы макромолекул обогащены звеньями ТБА). Таким образом, определенный полимерный ОПЦ агент обладает средством к полимеризации с собственным мономером. В обоих случаях при высоких конверсиях образуется градиентный сополимер. Изменение такой относительной активности автор связывает с избирательной сольватацией макромолекул мономерами.

Была также исследована сополимеризация гидрофильного N-винилпирролидона с гидрофобными фторированными мономерами. Показано, что в широком интервале содержания N-ВП в исходной мономерной смеси состав сополимера остается практически неизменным, а полученный характер распределения мономерных звеньев в макромолекуле сополимера объясняется автором с позиции Схемы Q-е Алфрея-Прайса. Процесс сополимеризации протекает в контролируемом режиме: наблюдается линейный рост среднечисловой молекулярной массы с увеличением степени превращения, кривые ММР являются унимодальными, полученные полимеры имеют низкие значения дисперсности 1.06 – 1.43.

Поскольку синтезированные сополимеры являются амфифильными, то они способны проявлять поверхностно-активные свойства. Во второй части работы было изучено влияния содержания гидрофильных звеньев акриловой кислоты на устойчивость монослоев и показано, что наибольшей стабильностью обладают монослои, образованные сополимером с 50 %-м содержанием акриловой кислоты, независимо от способа его получения. В случае использования сополимера на основе N-ВП стабильность монослоя

достигает максимума в районе 40 %-го содержания гидрофильного мономера. Также при оценке влияния структуры фторсодержащего фрагмента на самоорганизацию сополимеров на границе раздела фаз показано, что площадь, занимаемая сополимером будет определяться в основном размером гидрофобного ядра. Показано также влияние изменение pH и ионной силы субфазы на изотермы поверхностного давления синтезированных амфифильных сополимеров.

Вместе с тем при положительной оценке диссертационной работы в целом, считаю необходимым сделать следующие замечания.

1. В ходе выполнения работы был собран и обобщен большой литературный материал, что является несомненным достоинством работы. Однако, в качестве замечания не могу не отметить, что в нем практически не отражены работы российских ученых в области полимеризации фторсодержащих (мет)акриловых мономеров. Например, работы группы Королева Г.В., в которых, в частности, особенности полимеризации фторакрилатов рассмотрены и с позиций межмолекулярных взаимодействий мономеров.

2. При изучении полимеризации фторакрилатов была замечена интересная особенность влияния небольших добавок растворителей на кинетику процесса. Показано, что добавки даже небольших количеств растворителей (до 20 %) приводят к увеличению скорости процесса по сравнению с полимеризацией в масле, а при дальнейшем увеличении концентрации растворителя, скорость реакции начинает снижаться. При этом природа совершенно разных растворителей (метанол, диоксан, бензол) не оказывает влияния на кинетику процесса. Никаких объяснений обнаруженному эффекту в работе не приводится.

3. В разных частях работы для гомополимеров и сополимеров различного строения автор определяет положение тритиокарбонатной группы в цепи. В одних случаях группа располагается преимущественно на конце цепи, в других – смещается к центру. Причины этого эффекта в работе не обсуждаются.

4. В части практической значимости работы отмечается получение сополимеров разной микроструктуры из мономерной смеси одного состава, что может иметь широкие перспективы для создания новых материалов с заданным комплексом свойств. При этом в работе не приводится ни одного реального практического примера взаимосвязи строение-свойства. А между тем это легко можно было сделать, например, на модели стабилизации мономерных дисперсий.

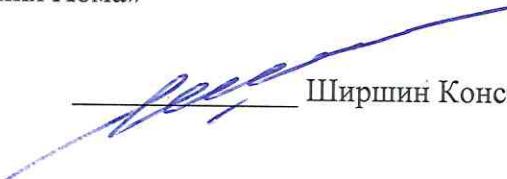
5. Кроме того, не могу не отметить, что в работе замечено достаточно много опечаток. Например, в автореферате на страницах 3, 4, 5, 11 и 19, а на рис. 1 (стр. 8) не ясно какие кривые к какому мономеру относятся.

Подводя итог изложенному, можно сделать вывод, что диссертация Григорьевой А.О. является серьезной профессиональной работой, в которой все элементы (работа с литературой, методическая часть, экспериментальные измерения и обсуждение результатов) выполнены на высоком научном уровне. В работе содержатся как новизна, так и практическая значимость и она будет интересна исследователям в областях органической химии и химии высокомолекулярных соединений. Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации. По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности диссертационная работа удовлетворяет требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Григорьева Александра Олеговна, достоин присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения (химические науки).

Официальный оппонент:

Доктор химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения (химические науки), заместитель генерального директора по научным исследованиям и разработкам ООО «Компания Хома»

«02» июня 2023 г

 Ширшин Константин Викторович

Контактные данные:

Адрес места работы: 109431 г. Москва, ул. Привольная, 70, ООО «Компания Хома»,
Тел.: +7 915-956-10-06, e-mail: shirshin-k@homa.ru

Подпись Ширшина К.В. заверяю.

Специалист по персоналу ООО «Компания Хома»



А.С. Севастьянова

