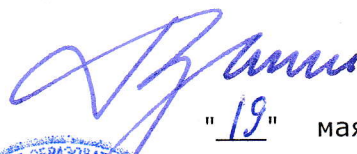


УТВЕРЖДАЮ
проректор Московского
государственного университета
имени М.В.Ломоносова
профессор А.А.Федянин.


"19" мая 2023 г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
о диссертации Григорьевой Александры Олеговны
« КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА АМФИФИЛЬНЫХ
СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ (МЕТ)АКРИЛАТОВ»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Работа А.О.Григорьевой посвящена одному из актуальных и перспективных направлений в современной химии – разработке новых способов синтеза амфифильных сополимеров в рамках псевдоживой радикальной полимеризации. В настоящее время основными в этой области являются три направления – это полимеризация с участием обратимых ингибиторов – нитроксидов, полимеризация с переносом атома под действием комплексов переходных металлов (ATRP) и полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ- или RAFT-процесс). Для решения проблемы контролируемого синтеза полимеров А.О.Григорьева выбрала наиболее универсальный метод – с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации. Объектами исследования стали новые сополимеры акриловой кислоты с перфторированными алкилакрилатами и метакрилатами.

Актуальность диссертации определяется тем, что с одной стороны, такие сополимеры являются перспективными для использования в качестве эмульгаторов, модификаторов реологии, в оптике, для доставки лекарств и генов. А с другой – тем, что полимеры фторированных мономеров обладают уникальными физико-химическими свойствами.

Цель работы заключалась в исследовании закономерностей контролируемого синтеза амфифильных сополимеров различной микроструктуры на основе фторированных (мет)акрилатов методом ОПЦ и исследовании влияния структуры полученных сополимеров на их поверхностные свойства в монослоях Ленгмюра.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Изучение особенности радикальной ОПЦ полимеризации фторированных (мет)акрилатов различного строения в присутствии различных ОПЦ-агентов.
2. Синтез амфифильных сополимеров на основе фторакрилатов и акриловой кислоты различной микроструктуры тремя способами: блок-сополимеризацией мономеров, непосредственной сополимеризацией в присутствии низкомолекулярных и высокомолекулярных агентов ОПЦ, исчерпывающим кислотным гидролизом сополимеров *трет.*бутилакрилата и фторакрилатов.
3. Синтез сополимеров на основе фторакрилатов и N-винилпирролидона методом ОПЦ-полимеризации.
4. Исследование поведения амфифильных сополимеров на границе раздела фаз вода/воздух в монослоях Ленгмюра.
5. Выявление влияния строения и состав полимеров, pH и ионной силы субфазы на изотермы поверхностного давления амфифильных сополимеров.

Теоретическая и практическая значимость работы. Работа несомненно имеет фундаментальный научный характер. Практическая значимость работы, по нашему мнению, определяется тем, что установленные в работе закономерности получения фторированных амфифильных сополимеров различного строения носят общий характер и могут быть использованы для контролируемого синтеза других подобных полимеров.

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа А.О.Григорьевой изложена на 148 страницах. Она состоит из Введения, трех основных глав (Обзора литературы, Экспериментальной части, Результаты и их обсуждения), Выводов и списка литературы, включающего 146 наименований. В свою очередь глава "Результаты" подразделяется на три части – 1) Радикальная полимеризация фторакрилатов различного строения в условиях обратимой передачи цепи; 2) Совместная полимеризация фторакрилатов в условиях обратимой передачи цепи; 3) Поведение амфифильных сополимеров на основе фторакрилатов на границе раздела фаз вода/воздух. Работа содержит 55 рисунков и 22 таблицы.

Сразу оговоримся, и в оглавлении, и в самом тексте диссертации произошел досадный сбой в нумерации разделов: после раздела 3.1 сразу идёт раздел 3.3.

В ходе проведенного исследования автором были получены **следующие важнейшие результаты.**

В работе впервые проведено систематическое исследование особенностей радикальной гомополимеризации фторированных акрилатов различного строения в условиях обратимой передачи цепи. Показано, что полимеризация 2,2,3,3,4,4,5,5-

октафторпентилакрилата и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата под действием ОПЦ-агента дибензилтретиокарбоната протекает по псевдоживому механизму: среднечисловая молекулярная масса полимеров линейно растёт с увеличением конверсии, значения коэффициента полидисперсности стремится на глубоких степенях превращения к 1.1-1.2. Живой характер полимеризации подтверждается возможностью синтеза блок-сополимеров с использованием полученных полимеров в качестве ОПЦ-агентов.

Безусловно, интересны и важны результаты сополимеризации фторированных мономеров с акриловой кислотой, *трет.*бутилакрилатом и N-винилпирролидоном. Установлено, что использование полимерного агента ОПЦ в сополимеризации указанных выше мономерных пар приводит к возникновению эффекта избирательной сольватации макромолекул мономерами. Впервые определены константы сополимеризации ряда мономерных пар. Синтезирован широкий набор амфифильных сополимеров различного строения.

Впервые изучено влияние строения амфифильных сополимеров на основе фторированных акрилатов и акриловой кислоты на их поведение в монослоях Ленгмюра. Установлено, что наибольшей стабильностью характеризуются мономолекулярные слои, сформированные сополимерами с 50% содержанием гидрофильного мономера.

Показано влияние изменения pH и ионной силы субфазы на изотермы поверхностного давления синтезированных амфифильных сополимеров. Установлено, что ионизация гидрофильных звеньев в блок-сополимерах с акриловой приводит к уменьшению площади, занимаемой сополимером, а увеличение ионной силы субфазы приводит к росту стабильности монослоя.

По тексту и содержанию можно сделать следующие замечания:

1. В Литературном обзоре есть ряд неточностей.
 - скорость полимеризации не может равняться произведению двух концентраций, да ещё в дробной степени (с.14);
 - когда речь идет о теплостойкости и ударной прочности, очевидно, имеются в виду полимеры, а не мономеры (с.15);
 - обратимая передача цепи по механизму присоединения-фрагментации была открыта в 1998 г, а не 1970-х (с.18);
 - полимеризация с участием нитроксидов основана не на обратимой передаче цепи, а на обратимом обрыве (ингибировании) (с.27);
 - на рис. 6 непонятно, что отложено по оси абсцисс, и каков ее масштаб.

2. В Экспериментальной части не указано, как готовили поли-ОПЦ для блок-сополимеризации. Отсутствуют данные о ММ и полидисперсности поли-ОПЦ агентов и в Экспериментальной части, и в "Результатах".

3. Не понятно, почему все точки ММ на рис.11 экстраполируются на начальную величину 5000.

4. Интересные результаты блок-сополимеризации главы 3.2 остались без объяснения. Почему блок-сополимеризация акриловой кислоты и трет-БА на поли-ОПЦ из фторированного акрилата идет по живому механизму, а полимеризация фторированного акрилата на поли-ОПЦ из трет-БА и акриловой кислоты неживая?

5. В очень важном и интересном разделе, посвященном сополимеризации, явно не хватает сравнения с теми же системами, но в отсутствие ОПЦ-агентов. Кажется странным, что оба значения констант сополимеризации ГФИПА и АК в присутствии БТК больше единицы (табл.14). Такое не характерно для радикальной сополимеризации. Соответствующая кривая на рис. 32 очень плохо отвечает экспериментальным точкам.

6. То, что поливинилпирролидон образует водородные связи с кислотами, не означает, что он проявляет основные свойства (с.127).

Заключение

Диссертационная работа Григорьевой Александры Олеговны оценивалась в соответствии с требованием п.8 Положения о присуждении ученых степеней. Кандидатская диссертация Григорьевой А.О. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для химии высокомолекулярных соединений. Достаточный объем исследования, использование современных методов и грамотный анализ полученных результатов определили достоверность данных, представленных в диссертации. Результаты имеют как фундаментальное, так и практическое значение.

Выводы сформулированы четко и подтверждены экспериментальным материалом. Автореферат диссертации правильно и полно отражает содержание диссертации. Основные положения работы, излагаемые в диссертации, отражены в научных публикациях в журналах, содержащихся в списке, одобренном ВАК.

Диссертационная работа Александры Олеговны Григорьевой 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 Александра Олеговна Григорьева заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Зав.лаб. полимеризационных процессов
Химического факультета ФГБОУ
ВО "Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова
Доктор химических наук
ведущий научный сотрудник

Заремский
Михаил Юрьевич

12 мая 2023г

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

И.о. декана Химического факультета
Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова,
проф.

С.С. Карлов