

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертационную работу Минеевой Ксении Олеговны «Сополимеры стирола и акриловой кислоты: контролируемый синтез под действием третиокарбонатов и свойства сополимеров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - "Высокомолекулярные соединения (химические науки)"**

### **Актуальность темы исследований**

Сополимеризация, как правило, позволяет получать полимерные материалы, обладающие преимуществами соответствующих отдельных гомополимеров на основе мономеров, входящих в состав сополимера. Однако синтез сополимеров неразрывно связан с вопросом распределения звеньев в полимерной цепи, т.к. свойства сополимеров одного состава, но с разной последовательностью звеньев в цепи, могут существенно различаться. Поэтому создание и развитие эффективных синтетических методов, позволяющих контролировать распределение мономерных звеньев в полимерной цепи, являются одним из ключей к направленному получению сополимеров с заданными свойствами. В свою очередь, дизайн сополимеров, потенциально обладающих набором требуемых свойств, невозможен без понимания взаимосвязей между природой/строением (микроструктурой) полимера и его свойствами. Основное направление диссертационного исследования Минеевой К.О. посвящено разработке подходов к контролируемому синтезу сополимеров стирола и акриловой кислоты с разной последовательностью звеньев в цепи, а также систематическому исследованию свойств получаемых амфифильных сополимеров. Поэтому актуальность темы рассматриваемой диссертации не вызывает сомнений.

### **Научная новизна исследования**

Макромолекулы сложной архитектуры и заданного молекулярного строения представляют существенный интерес как для фундаментальных исследований, так и для практических применений. Однако для систематического исследования их свойств необходим ряд полимеров с закономерно-изменяемым строением, в том числе с различной архитектурой и распределением звеньев в полимерной цепи. Ключевым моментом, определяющим доступность требуемых макромолекул, является разработка универсальных синтетических методов, позволяющих

создавать заданную архитектуру и контролировать распределение звеньев в полимерных цепях получаемых сополимеров.

В диссертации Минеева К.О. разработала эффективный метод синтеза амфифильных сополимеров на основе пары стирол/акриловая кислота. В основе предложенного метода – радикальная сополимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-отщепления в присутствии симметричных тритиокарбонатов. Отдельно стоит отметить, что автором в диссертации с целью контроля микроструктуры цепи направленным образом (меняя условия полимеризации) изменялась относительная активность мономеров в сополимеризации, что ранее не было практически изучено для пары стирол/акриловая кислота в радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи. Благодаря данной стратегии получена широкая серия соответствующих двойных сополимеров стирола и акриловой кислоты, различающихся не только составом и молекулярно-массовыми характеристиками, но и микроструктурой (статистические, градиентные, блок-статистические и блок-градиентные). Существенным моментом выполненного комплекса исследований по оптимизации условий полимеризации является установление влияния условий полимеризации на микроструктуру получаемых сополимеров: полярности полимерного ОПЦ-агента и его молекулярной массы, полярности растворителя, способа введения мономеров в синтез.

Не менее важным и значительным является второй раздел диссертационного исследования, который посвящен исследованию свойств синтезированных сополимеров. Изучение растворимости сополимеров стирола и акриловой кислоты, а также агрегативной устойчивости водных и водно-органических растворов позволило установить, что при определенной доле акриловой кислоты в блоках сополимеров, реализуется образование межцепных агрегатов в селективном растворителе и микрофазовое разделение в тонких пленках. Показано, что синтезированные диссертантом сополимеры с малым содержанием стирола являются стабилизаторами дисперсионной полимеризации БА и способствуют образованию стабильных дисперсий. Еще одним значимым результатом является продемонстрированная возможность полученных сополимеров состава гидрофобизировать или гидрофилизировать поверхность. Большое преимущество диссертации – рассмотрение диссертантом возможности практического применения разрабатываемых амфифильных сополимеров в реальных секторах экономики.

Таким образом, представленная работа является комплексным исследованием, направленным как на решение фундаментальных проблем, таких как

развитие синтетических методов в полимерной химии, так и на изучение взаимосвязей «структура-свойства», включая создание инструментов для направленного дизайна полимерных материалов с заданным комплексом свойств. Диссертационная работа выполнена в тренде развития химии высокомолекулярных соединений.

**Практическая ценность работы** заключается в разработке метода синтеза функциональных сополимеров разной микроструктуры из мономерной смеси одного состава, получении экспериментальных данных об агрегативной устойчивости и поверхностно-активных свойствах синтезированных сополимеров стирола и акриловой кислоты, а также установлении новых взаимосвязей структура-свойства. Полученные результаты позволяют подходить более направленно к дизайну/разработке новых амфифильных сополимеров с требуемыми свойствами. Материал диссертации будет представлять большой интерес для специалистов в области полимерной химии, материаловедения и может стать наглядным материалом для соответствующих курсов в образовательных процессах в различных высших химических учебных заведениях.

### **Оценка содержания и структуры диссертации**

Структура диссертации является классической. Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста и состоит из общей характеристики диссертационного исследования (введение), обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (244 ссылки). Материал включает 15 таблиц и 57 рисунка.

Во **введении** описана актуальность темы, цели работы, а также научная новизна и практическая значимость. Целями исследования поставлены: разработка методов контролируемого синтеза сополимеров стирола и акриловой кислоты с разной последовательностью звеньев в цепи в условиях ОПЦ-полимеризации и изучение влияния микроструктуры цепи на их свойства. При выборе процессов и объектов исследования учитывались следующие основные факторы: 1. Возможность эффективного «оживления» макромолекул в сополимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации; 2. Наличие эффекта избирательной сольватации активного центра (bootstrap эффект) для мономерной пары стирол/акриловая кислота.

Во **второй части** (литературный обзор) рассмотрены ключевые моменты радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи и принципы контроля микроструктуры цепи сополимеров, а также примеры синтеза и свойства градиентных сополимеров. Данная часть завершается обоснованием задач исследования и их постановкой. Обзор, написанный ясным хорошим языком, дает полное представление об имеющейся в настоящее время информации по перечисленным проблемам.

**Третья глава** представляет собой экспериментальную часть, в которой приведены методики проведения сополимеризации, описаны методы анализа физико-химических свойств получаемых сополимеров и другие экспериментальные данные.

**Четвёртая часть** посвящена описанию результатов диссертационной работы. В этой части представлены два основных раздела. В первом разделе рассматриваются и подробно анализируются данные по контролируемому синтезу сополимеров стирола и акриловой кислоты, влиянию различных факторов на конверсию мономеров и молекулярно-массовые характеристики образующихся сополимеров. Во втором разделе представлены результаты по изучению свойств (агрегативная устойчивость, поверхностно-активные свойства и гидрофобизация/гидрофилизация поверхностей) синтезированных в работе сополимеров, проанализирована взаимосвязь данных свойств с микроструктурой изученных сополимеров.

Содержательная часть диссертации завершается выводами.

**Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научных изданиях.** Основное содержание работ отражено в авторских публикациях. По материалам диссертации опубликовано 5 научных работы в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства образования и науки РФ, 15 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Опубликованные работы и автореферат диссертации в полной мере отражают содержание и выводы диссертационной работы. Выводы диссертации обоснованы соответствующим экспериментальным материалом и не вызывают сомнений.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания и пожелания**:

1. Конверсию мономеров определяли гравиметрически, что является довольно трудоемкой процедурой и требует большой аккуратности в работе. Пробовал ли диссертант контролировать конверсию мономеров с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии?

2. В работе в качестве растворителей при синтезе полимеров были выбраны два полярных растворителя, 1,4-диоксан и ДМФА. Чем был обусловлен выбор именно данных растворителей в качестве полярных растворителей?

3. В случае использования 1,4-диоксана в качестве растворителя получаемые сополимеры имели наименьшие значения молекулярных масс. Может ли являться возможной причиной этого участие диоксана в качестве агента передачи цепи?

4. При исследовании свойств сополимеров, диссертант не упоминает об исследовании сополимеров с помощью ТГА, ДСК, РФА. Проводились ли такие исследования для дополнительной характеристики получаемых сополимеров?

Приведенные замечания не снижают ценности и значимости диссертационного исследования и не влияют на общее положительное впечатление от работы. По объему представленного материала, уровню обсуждения, подходам к исследованию, диссертация отвечает всем квалификационным требованиям.

### **Заключение**

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» (по химическим наукам) в части п. 2 «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм», а также критериям, определенным п.п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Минсеева Ксения Олеговна безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения, химические науки».

Доктор химических наук, заведующий лабораторией кремнийорганических и углеродородных циклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Бермешев Максим Владимирович

«16» июня 2022 г.

Адрес: 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 29, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

Тел.: 8(495)647-59-27 доб. 3-79.

e-mail: \_\_\_\_\_ ru

Подпись доктора химических наук, заведующего лабораторией Максима Владимировича Бермешева заверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, доцент

 Ю.В. Костина

