

ОТЗЫВ

официального оппонента Душкина Александра Валерьевича
на диссертацию Еделева Марии Владимировны
«РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ К УПРАВЛЕНИЮ КИНЕТИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ
РАДИКАЛЬНОЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ
НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества.

Актуальность темы исследования. Работа Еделева М.В. посвящена актуальной теме исследования процессов синтеза полимеров методом «живой» радикальной полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов. Это сравнительно молодой метод получения полимеров с улучшенными характеристиками, такими как заданный молекулярный вес, различное строение цепи, присутствие различных функциональных групп. Основой метода является равновесие между активной растущей полимерной цепью и неактивной цепью, деактивированной управляющим агентом. Как отмечается в литературном обзоре диссертации Марии Владимировны, несмотря на относительную «молодость», данный метод уже зарекомендовал себя в промышленности. Успех синтеза макромолекулы, имеющей четко определенное строение, определяется кинетикой процесса полимеризации. Именно поэтому важным является вопрос, какие параметры влияют на скорость инициирования, обратимой деактивации. Также влияние оказывают побочные процессы. Именно этим вопросам и посвящена диссертация Еделева М.В. – изучение механизма и кинетики побочных процессов, разработка новых методов увеличения скорости инициирования. Таким образом, актуальность заявленной темы исследований не вызывает сомнения.

Диссертационная работа Еделева М.В. представляет собой фундаментальный «труд», изложенный на 275 страницах и состоящий из 4 глав, заключения, списка сокращений, списка литературы (включающего 255 ссылок), 11 приложений и иллюстрированный 30 таблицами, 173 рисунками и 5 схемами.

Степень обоснованности выводов, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна. В диссертационной работе согласно требованиям ВАК прописаны практическая значимость, личный вклад соискателя, а также выносимые на защиту положения, цели и научная новизна. Литературный обзор широко охватывает современную литературу по теме. В заключительных разделах литературного обзора отмечаются проблемы и пробелы и формулируются пути решения этих проблем. Помимо литературного обзора, диссертационная работа Еделева М.В. состоит из трех содержательных глав. Во второй главе описано исследование побочной реакции Н-переноса при термоллизе алкоксиаминов, предложен метод ее исследования, найдены основные закономерности протекания. Как итог, предложен нитроксильный радикал, для которого малый вклад побочной реакции не оказывает заметного влияния на полимеризацию. В третьей главе автор рассматривает добавки, которые влияют на скорость протекания полимеризации. Среди них: введение кислот, солей металлов, а также наиболее интересный на мой взгляд метод, использование реакции инициатора с мономером для ускорения инициирования. В 4 главе автор

рассматривает применение метода радикальной «живой» полимеризации для синтеза полимеров сложной структуры.

Отмечу, что работа прошла необходимую *апробацию*. Её основные результаты изложены в 21 статье в отечественных и зарубежных журналах, результаты проведенных исследований докладывались на многочисленных конференциях, и были обобщены в виде настоящей диссертации.

Новизна и обоснованность выводов, сформулированных в диссертации не вызывает сомнений. Они подкреплены множественными взаимно пересекающимися данными и прошли многократную процедуру рецензирования при подготовке публикаций в высокорейтинговых журналах.

Таким образом, все формальные требования, предъявляемые к докторским диссертациям, выполнены в полном объеме.

Среди сильных сторон работы отмечу следующие:

- 1) Автором проводится систематическое исследование побочной реакции при гомолизе алкоксиаминов, которое позволяет определить основные факторы, оказывающие влияние на протекание данной реакции. Подробный анализ последних позволил автору выбрать эффективный контролирующий агент полимеризации метил метакрилата и получить блок-сополимеры на его основе.
- 2) В рамках работы предлагается три новых метода изменения скорости гомолиза алкоксиаминов. Это протонирование функциональных заместителей, образование соединений с металлами и алкоксиаминами в качестве лигандов, реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения. Для каждого метода автором продемонстрирован эффект изменения кинетики гомолиза, а также выявлено влияние на сам процесс полимеризации.
- 3) Несомненный интерес представляет раздел по синтезу полистирола, содержащего свободнорадикальный заместитель.

В качестве замечаний можно привести следующее:

- 1) В тексте диссертации раздел «Экспериментальная часть» представлен в очень «скудном» виде, в частности не описаны методики гель-проникающей хроматографии, не приведены возможные величины статистических ошибок. Далее, при изложении результатов, зачастую приводятся за частую величины только средне-численных молекулярных масс – т.н. M_n , в то же время желательна более подробная характеристика молекулярно-массовых распределений (ММР) получаемых полимеров – упускается важнейшая характеристика – полидисперсность ММР, определяемая как отношение M_w/M_n . Качественно значительные изменения этого соотношения видны на части приведенных рисунков, однако численные характеристики полидисперсности отсутствуют, напр. См. Рис 4.27, 4.28, 4.24., 4.19, 4.17, 4.15, 4.13 и др.

- 2) Продукты реакции полимеризации в большинстве случаев не выделяются в чистом виде, и их характеристика проводится в составе реакционной смеси, что может вносить непредсказуемые погрешности в ожидаемые свойства конечного продукта после его

выделения и очистки. Однако следует отметить, что все-таки в одном случае – при получении полимеров на основе триарилметильных радикалов, проведено их выделение и более детальная характеристика. Вообще эта часть работы, по мнению оппонента, вызывает особый интерес, так как результатом ее является получение полимеров на основе полистирола по причине стабилизации внутри полученной макромолекулы парамагнитного центра на основе триарилметильных радикалов, что открывает расширенные возможности дальнейших исследований в различных направлениях химии и биофармацевтики.

3) Химическая стабильность полученных полимеров оценена (не по стандартным методикам) только в случае полистирол-триарилметильных радикалов и не исследована для не выделенных из реакционной смеси «живых» полимеров, описанных в главах 2 и 3, что ставит под вопрос возможности применения полученных продуктов в некоторых важных областях, например, медицине.

Текст диссертации и автореферата изложен кратко и ясно. Недостатком оформления при этом является отсутствие списка приведенных сокращений в автореферате, что затрудняет его прочтение.

Сделанные замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов диссертации, и ни в коей мере не подвергают сомнению ни один из научных выводов, сделанных соискателем. Обсуждаемая работа – цельное и законченное, в рамках сформулированных задач, исследование, результаты которого описаны обстоятельно и соответствуют и соответствуют ПОЛОЖЕНИЮ О ПРИСУЖДЕНИИ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ, Утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, в котором указано, что диссертация на соискание ученой степени доктора наук должна быть научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Публикации по теме исследования полно отражают материалы работы, представленной к защите. Все поставленные в работе цели достигнуты; сделанные по материалам исследования выводы достоверны.

Учитывая сказанное выше, считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа «РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ К УПРАВЛЕНИЮ КИНЕТИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ РАДИКАЛЬНОЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, является законченной научной работой, выполненной на современном научно-техническом уровне. И соответствует специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа соответствует п.1 «Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории

химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений» паспорта специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Соискатель Еделева Мария Владимировна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

04 октября 2019г.

Доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий группой механохимии органических соединений Душкин Александр Валерьевич

Душкин А.В.

Официальный оппонент:

Душкин Александр Валерьевич

Доктор химических наук (05.17.04 – технология органических веществ)

Главный научный сотрудник, рук. Группы механохимии органических соединений

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского Отделения Российской Академии Наук»

630090, г.Новосибирск, ул. Кутателадзе, д.18

Тел. +7(383)332-4002

e-mail: dushkin@solid.nsc.ru

04.10.2019

Подпись Душкина А.В. ЗАВЕРЯЮ:

Ученый секретарь Института химии твердого тела и механохимии СО РАН

Д.Х.Н.



Шахтшнейдер Т.П.