

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Подвальной Юлии Витальевны «Исследование закономерностей анионной (со)полимеризации акрилонитрила: от линейных до сверхразветвленных полимеров», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения» (химические науки)

**Актуальность темы.** Полиакрилонитрил (ПАН) и сополимеры акрилонитрила используются для изготовления мембран, пленок, в качестве различных функциональных добавок, но самое широкое применение линейные ПАН находят в качестве прекурсоров для производства волокон различного назначения, в том числе углеродных волокон. Проблема получения качественного прекурсора для производства высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон является одной из актуальных задач современного полимерного материаловедения. Свою нишу занимают и полимеры, в том числе ПАН, разветвленного строения, которые в силу своего строения находят применение как маловязкие добавки в смеси полимеров, в полимерные конструкционные материалы и в функциональные жидкости (масла, тормозные жидкости и др.), сшивающие агенты, как средства доставки лекарственных средств, в качестве материалов для мембран и пр.

В настоящее время в промышленности ПАН получают методами классической радикальной полимеризации, однако поиск альтернативных способов синтеза, имеющих преимущества по сравнению с существующим, и, соответственно, катализаторов этих процессов продолжается.

В этом плане диссертационная работа Подвальной Ю.В. весьма **актуальна**, поскольку посвящена получению ПАН с регулируемым строением и молекулярно-массовыми параметрами методом анионной полимеризации с использованием безметаллических инициаторов на основе третичных бициклических аминов и их смесей с низшими окисями олефинов в среде диметилсульфоксида. Диссертантом в результате проведенных исследований разработан алгоритм получения ПАН различной структуры – от

линейной до сверхразветвленной. При этом белое ПАН-волокно, полученное из линейного полимера, по своим характеристикам не уступает волокну из промышленного образца, а в составе его, что немаловажно, отсутствуют посторонние примеси, поскольку элементный состав инициатора идентичен составу полимера.

**Научная новизна** диссертационной работы Подвальной Ю.В. заключается в том, что в результате систематических исследований были изучены особенности (со)полимеризации акрилонитрила (АН) под действием иницирующих систем на основе бициклических третичных аминов и их смесей с низшими окисями олефинов в среде диметилсульфоксида при комнатной температуре.

Диссертантом впервые установлено, что полимеризация под действием простых инициаторов – бициклических аминов 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (ДАБКО), 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецена-7 (ДБУ) – позволяет проводить процесс анионной (со)полимеризации акрилонитрила таким образом, что в зависимости от условий (присутствие или отсутствие соинициаторов, влажность и т.д.) образуются полимеры различной молекулярной массы – от десятков тысяч до миллионов, и различной структуры – от линейной до сверхразветвленной.

Следует отметить, что в работе впервые установлена взаимосвязь между содержанием воды в реакционной среде и активностью бициклического третичного амина в иницировании полимеризации АН, что важно для анионных процессов.

Предложен новый инициатор анионной полимеризации АН – четвертичное аммониевое основание тетраэтиламмоний гидроксид, предложен механизм протекания реакции и охарактеризованы полученные с его использованием полимеры.

Важно отметить и **практическую значимость** работы, состоящую в том, что получаемые методом анионной полимеризации в присутствии простых доступных инициаторов при комнатной температуре, т.е.



относительно экономичным способом, линейные ПАН могут найти применение в качестве прекурсоров для получения волокон различного назначения, в том числе углеволокон.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения. Область представленных в работе исследований соответствует пунктам 2 и 3.

Представленная автором диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объем диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к квалификационным работам. Работа изложена на 163 страницах, включает введение, литературный обзор (Глава 1), экспериментальную часть (Глава 2), полученные результаты и их обсуждение (Глава 3), заключение и выводы, список цитируемой литературы (162 наименования).

Во **введении** обоснованы актуальность темы исследования, научная новизна работы, ее теоретическая и практическая значимость, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, описаны методология и методы исследования, приведены степень достоверности и апробации результатов.

**Литературный обзор** посвящен анализу и систематизации различных методов получения ПАН как линейного, так и разветвленного строения. Описаны основные методики формования белого и черного волокна на основе ПАН. Рассмотрены области применения как самого полиакрилонитрила, так и волокон на его основе. Таким образом, литературный обзор соответствует теме диссертационной работы, свидетельствует о профессиональной компетентности Подвальной Ю.В. в данной области и дает наглядное представление о современном уровне рассматриваемых проблем. Очевидно, что обзор литературных данных позволил автору определить наиболее актуальное направление развития собственных исследований, сформулировать цели и задачи работы и далее оценить полученные результаты на фоне общего состояния проблемы.

В экспериментальной части Подвальная Ю.В. подробно описывает реактивы, материалы, приборы и оборудование, которые были использованы при выполнении диссертационной работы. Помимо этого, приведена методика приготовления образцов при полимеризации и сополимеризации акрилонитрила под действием исследуемых в работе иницирующих систем анионного типа.

В работе были использованы кинетические методы анализа с применением ИК-спектроскопии. Свойства полученных полимеров охарактеризованы методами гель-проникающей хроматографии, дифференциальной сканирующей калориметрии, ЯМР-спектроскопии и низковольтной растровой электронной микроскопии. Растворы, приготовленные на основе полученных в работе полимеров, изучены с применением вискозиметрии и ротационной реометрии.

Помимо экспериментальных методик, приведены методы квантово-химических расчетов, предпринятых для уточнения механизма реакции.

Полученные в работе результаты и их интерпретация описаны в третьей главе **«Результаты и их обсуждение»**.

В разделе 3.1 представлены результаты синтеза линейного ПАН под действием циклических третичных аминов, и на основании полученных кинетических данных и квантово-химических расчетов обсуждается возможный механизм протекания реакции полимеризации акрилонитрила. Изучены свойства образующихся полимеров – молекулярно-массовые характеристики, степень разветвления, термическое и реологическое поведение. В результате проведенных исследований показана их потенциальная способность к волокнообразованию, установлено, что физико-механические свойства волокна из линейного ПАН не уступают свойствам волокна из коммерческого полимера, полученного радикальной полимеризацией.

В разделе 3.2 приводятся результаты исследований по синтезу разветвленного ПАН под действием различных инициаторов анионного типа:



смесей циклического амина ДАБКО с различными низшими окисями. Подробно изучена кинетика процесса, в совокупности с исследованиями методом ЯМР это позволило представить возможный механизм реакции полимеризации АН в присутствии указанных инициаторов. Установлено ускоряющее влияние окиси олефина и впервые исследовано влияние воды на кинетику полимеризации. Получены разветвленные сополимеры АН с метакриловыми мономерами. Изучены структура и свойства (со)полимеров, и сделан вывод о том, что изменение условий реакции полимеризации (соотношение ДАБКО-окись, тип окиси, концентрация иницирующей системы, содержание воды) является инструментом регулирования характеристик образующихся разветвленных и сверхразветвленных (со)полимеров. Установлено, что полученные слаборазветвленные полимеры продемонстрировали потенциальную способность к волокнообразованию.

Показано, что использование впервые предложенного для анионной полимеризации инициатора ТЭАГ приводит к образованию полимеров разветвленного строения, степень разветвления и молекулярная масса которых зависит от концентрации ТЭАГ.

В завершающем **разделе 3.3** представлены результаты исследования реологических свойств смесевых растворов на основе линейного и сверхразветвленного ПАН. Показано, что вязкость трехкомпонентной смеси (с учетом растворителя) снижается пропорционально увеличению доли разветвленного ПАН относительно той же концентрации раствора линейного полимера. Полученные на основе смеси линейного и разветвленного ПАН пленки характеризуются довольно высокой пористостью, что указывает на возможность применения таких пленок в качестве мембран.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием обширного комплекса современных методов исследования и подтверждается воспроизводимостью данных.

Выводы по диссертационной работе обоснованы, они полностью соответствуют ее целям и задачам.

Приведенной информации достаточно для воспроизведения результатов в других лабораториях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. Основные положения, выносимые на защиту, опубликованы в 16 печатных работах, **включая 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международной базе данных Scopus**, и 12 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Принципиальных замечаний, существенно влияющих на оценку качества работы, нет. Тем не менее, по диссертационной работе можно отметить несколько **пожеланий и замечаний**:

1. С. 73 (табл. 3.4) - почему происходит сужение ММР с повышением концентрации третичного амина в реакционной среде?
2. В работе не было исследовано термическое поведение полученных (со)полимеров на воздухе. Это позволило бы более полно оценить влияние исследуемых методов синтеза ПАН на его термическое поведение в условиях протекания не только реакции циклизации, но и дегидрирования и окисления.
3. Почему на кривых ДСК рассматривалась только высокотемпературная область, а также отсутствуют данные по температуре стеклования? Также в представленной работе не хватает данных термогравиметрического анализа, с помощью которых стало бы возможным ответить на вопросы, когда идут процессы разложения, а когда – циклизации. Общую картину термического поведения исследуемых в работе полимеров, на мой взгляд, дополнил бы масс-спектральный анализ газообразных продуктов разложения.
4. Известно, что анионные процессы протекают только в сухих условиях. Почему для третичных аминов и их смесей с окисями это правило не действует?
5. Применение тетраэтиламмония гидроксида в качестве инициатора анионной полимеризации акрилонитрила – интересное открытие, однако известно, что нитрильные группы полиакрилонитрила омыляются в



присутствии сильных оснований, отсюда возникает закономерный вопрос: наблюдается ли что-то подобное в рассматриваемом исследовании?

Указанные замечания, однако, не снижают высокую оценку работы в целом и не умаляют значимости диссертационного исследования.

Таким образом, диссертационная работа Ю.В. Подвальной «Исследование закономерностей анионной (со)полимеризации акрилонитрила: от линейных до сверхразветвленных полимеров» полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 со всеми последующими изменениями, а ее автор, Подвальная Юлия Витальевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки).

#### Официальный оппонент:

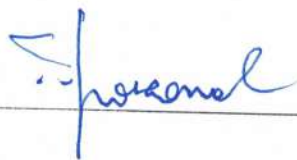
Прокопов Николай Иванович, специальность – 02.00.06  
«Высокомолекулярные соединения»

Профессор, доктор химических наук, первый проректор ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

119454, Москва, пр-т Вернадского, 78, корпус Д, кабинет Д-410 / 119571,  
Москва, пр-т Вернадского, 86, кабинет Р-105

Телефон: +7 (499) 600-80-80 доб. 25205 / +7 (499) 600-82-01

e-mail: prokopov@mirea.ru



Н.И. Прокопов

« 25 » декабря 2023 г.

