

Отзыв

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

Сополимеры акрилонитрила (АН) находят широкое применение в разных областях. Наибольший интерес представляют волокнообразующие сополимеры АН, которые используются как текстильные волокна и как прекурсоры углеродных волокон. В настоящее время такие сополимеры получают в промышленности радикальной полимеризацией в растворе полярных органических растворителей, водно-солевых средах, осадительной полимеризацией или реже эмульсионной полимеризацией. Такие сополимеры, образующиеся под действием вещественного инициирования (термического распада инициатора или окислительно-восстановительного инициирования), являются преимущественно линейными. Разветвленные сополимеры в радикальной полимеризации акрилонитрила формируются преимущественно под действием радиационного облучения.

В отличие от радикальной полимеризации, анионная полимеризация акрилонитрила может сопровождаться активной передачей цепи на полимер и, как следствие, образованию разветвленных полимеров. Этот аспект представляет практический интерес, поскольку разветвленные и сверхразветвленные полимеры образуют менее вязкие растворы, чем линейные полимеры аналогичной молекулярной массы, что существенно для процессов переработки, создания маловязких смесевых композиций, разработки мембранных материалов и т.д. Однако анионную полимеризацию часто проводят с использованием металлоорганических соединений; их присутствие в продукте полимеризации обычно нежелательно, т.к. такие соединения могут придавать полимеру не желательные свойства. В связи с этим последние годы активно развивается направление, связанное с разработкой неметаллических инициаторов анионной полимеризации. К моменту постановки рецензируемой работы появились первые сообщения о возможности использования третичных бициклических аминов для инициирования анионной полимеризации

акрилонитрила. Однако эта информация была единичной и отрывочной, поэтому систематическое исследование закономерностей анионной гомо- и сополимеризации АН под действием подобных инициаторов, структуры и свойств образующихся сополимеров, безусловно требовалось. Такая постановка работы представляет большой научный интерес и является **актуальной**.

Научной новизной работы следует считать разработку подхода к синтезу линейных, разветвленных и сверхразветвленных гомо- и сополимеров акрилонитрила в условиях анионной полимеризации под действием неметаллического инициатора, а также систематический анализ реологических характеристик растворов полученных (со)полимеров и их смесей.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении влияния строения бициклических аминов – 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (ДАБКО) и 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецен-7 (ДБУ), со-катализаторов (окисей олефинов) и содержания воды на закономерности образования полиакрилонитрила (ПАН): молекулярная масса (ММ), молекулярно-массовое распределение (ММР), разветвленность цепи. **Практическая значимость** работы заключается в разработке сравнительно недорогого способа получения высокомолекулярных полимеров акрилонитрила высокоразветвленного строения под действием четвертичного аммониевого основания тетраэтиламмоний гидроксида.

Работа Подвальной Юлии Витальевны построена классическим образом и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка сокращений и списка литературы. Диссертация изложена на 163 страницах, содержит 57 рисунков, 29 таблиц и библиографический список из 162 наименований.

Литературный обзор посвящен синтезу, свойствам и применению ПАН и его сополимеров. Он весьма обширен и во многом сосредоточен на сополимерах АН, получаемых радикальной полимеризацией. Безусловно, работ, связанных с анионной сополимеризацией акрилонитрила и изучением его термического поведения, существенно меньше. Вместе с тем, мне кажется, что именно для этой работы было бы логичнее уделить большее внимание именно процессам анионной полимеризации, ее механизмам и возможностям в получении стереорегулярных структур, разветвленных структур и т.д.

Экспериментальная часть содержит всю необходимую информацию об исходных веществах, способах проведения полимеризации и методах анализа полимеров. Однако при прочтении возникает ряд вопросов. Не очень понятно по какой причине для определения конверсии были выбраны полосы поглощения нитрильных групп в мономере и полимере, а не традиционно используемая для этой цели полоса поглощения $C=C$ связи? К сожалению, в работе не приведено ни одного спектра ИК, по которому можно было бы оценить, влияют ли перечисленные соображения на определение конверсии или нет.

Основная содержательная часть работы приведена в главе 3, которая состоит из трех разделов. Первые два раздела посвящены синтезу и изучению свойств линейных и разветвленных полимеров АН, а третий – реологии растворов их смесей.

В первой синтетической части работы получено много принципиально важных для понимания механизма результатов. Однако общая картина механизма полимеризации складывается с трудом, что, вероятно, связано с тем, что автор не обобщила четко полученные результаты и не привела финальную схему полимеризации со ссылками на нужные результаты. Например, для синтеза линейного ПАН автор использовала бициклические амины ДАБКО и ДБУ и показала, что существует два разных режима – полимеризация в «сухих» условиях и во «влажных» (относительное содержание воды более 0.1 мас. %). С использованием метода ЯМР и модельной системы, в которой концентрация АН была значительно снижена, авторы проанализировали промежуточные продукты реакции и показали, что часть инициатора существует в ионизированной форме за счет взаимодействия с водой. Однако вопрос, какую роль играет вода в системе остается открытым. Вторым примером связан со сложной зависимостью скорости полимеризации от концентрации инициатора. Мне осталось непонятным, почему при низкой концентрации ДБУ зависимость концентрации АН от времени описывается уравнением второго порядка, а при высокой – первого, почему константы скорости на рис. 3.3. зависят от концентрации амина. По-видимому, требуются дополнительные исследования, для того, чтобы полностью разобраться в кинетике этого процесса.

Во второй части этого раздела автор обсуждает термическое поведение полимеров и реологию их растворов. Стоит обратить внимание на два момента. Во-первых, схема, приведенная на стр. 76 соответствует не инертным условиям, а

процессам термоокислительной стабилизации. Второй момент, удивляет объект сравнения – не чистый линейный ПАН, а сополимер. Хорошо известно, что сополимеры ведут себя иначе, чем гомополимеры: в них тепловые эффекты начинаются раньше или позже и с другой интенсивностью тепловыделения. Удивительно, что тепловыделение при циклизации всех синтезированных полимеров существенно ниже, чем для гомополимера (рис. 3.6), причем для полимеров 4 – 8 его максимум практически совпадает с гомополимером, для образцов 1 – 3 выше, чем для гомополимера, а образца 9 – ниже. Это любопытный результат, имеющий важное практическое значение – термическим поведением ПАН можно успешно управлять в широких пределах, используя для синтеза анионную полимеризацию. Вызывает вопрос анализ энергии активации циклизации. Во-первых, в работе представлены только результаты расчета, нет ни исходных кривых ДСК, ни хотя бы анаморфоз, используемых для определения энергии активации. Заниженное значение энергии активации циклизации позволило авторам высказать предположение о ионном механизме ее инициирования. Однако для чистого ПАН это не характерно. Было бы желательно, чтобы в работе были высказаны соображения о том, что могло бы инициировать циклизацию по ионному механизму.

Практически значимым результатом этой части работы является получение белого волокна с характеристиками, не уступающими промышленно производимым волокнам.

Второй раздел, посвящен разветвленным полимерам, которые автор получала, используя ДАБКО в сочетании с окисями олефинов. В качестве ремарки замечу, что долго пыталась понять, что автор имеет в виду в таблицах 3.9 – 3.11 под концентрацией изменяющегося компонента. Можно было сделать проще: дать две колонки с концентрациями ДАБКО и окиси этилена (пропилена, бутилена), соответственно, и сразу было бы все понятно.

Нельзя не обратить внимание на рис. 3.14, на котором даны зависимости приведенной скорости полимеризации. Поскольку в уравнении для скорости все параметры (константа, концентрация компонентов) положительны, то я не понимаю, каким образом скорость может быть отрицательной.

В целом автором проведена очень большая экспериментальная работа по изучению влияния условий проведения полимеризации на кинетику процесса, степень

разветвленности полимера, его ММ и ММР. Фактически автор получила библиотеку гомополимеров АН с разными молекулярными характеристиками, а затем, проведя дополнительные исследования, еще и сополимеров АН с алкилакрилатами.

Нельзя не отметить еще одно достижение автора – использование гидроксида тетраэтиламмония для инициирования полимеризации АН. Оказалось, что применение этого реагента, активно используемого в органическом синтезе, позволяет с высоким выходом и в мягких условиях получать ПАН с разной ММ и степенью ветвления за счет регулирования концентрации инициатора.

В заключение этого раздела автор сравнивает термическое поведение синтезированных гомо-и сополимеров и реологию их растворов. Здесь хочется обратить внимание на интересный результат, связанный с влиянием акрилатных звеньев на сдвиговую вязкость растворов в ДМСО. Вероятно, это связано с тем, что акрилатные звенья понижают внутримолекулярное взаимодействие нитрильных групп и увеличивают гибкость цепи.

Третий раздел имеет ярко выраженную практическую направленность. Он посвящен реологии растворов смесей линейного (коммерческий сополимер АН) и разветвленного полимеров АН и демонстрирует широкие возможности регулирования вязкости за счет добавок высокомолекулярного высокоразветвленного ПАН. Авторы изучили влияние соотношения линейного и разветвленного полимеров и их концентрации на вязкоупругие свойства растворов в ДМСО. В ходе систематического исследования было показано, что добавка разветвленного полимера влияет прежде всего на упругие свойства растворов, приводя к их понижению. Дополнительные исследования показали, что линейный и разветвленный полимеры ограничено совместимы, что может иметь значение при создании из них мембран.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций не вызывает сомнений. Она обусловлена применением современного сертифицированного оборудования и высоким экспериментальным и теоретическим уровнях проведенных исследований. В работе не только исследованы закономерности полимеризации, синтезированы полимеры, изучены их свойства, но и получены волокна с достаточно хорошими прочностными характеристиками. Результаты работы изложены в четырех статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus и представлены в виде тезисов одиннадцати

докладов на российских конференциях. Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационного исследования.

Часть пожеланий и комментариев были уже перечислены. Ниже сформулированы некоторые дополнительные замечания и вопросы, которые возникли при прочтении диссертации и автореферата.

1. Понятие «комнатная температура» весьма условное. В таблицах и в подписях к некоторым рисункам идет уточнение, что это 23 °С. Но возникает вопрос, как можно добиться этой температуры в течение круглого года? И, если были колебания температуры, то насколько существенно может быть их влияние на кинетику анионной полимеризации?

2. Хотелось бы увидеть обобщенную схему анионной полимеризации под действием каждого из инициаторов, из которой стало бы понятным роль каждого компонента реакционной системы (со-катализатор, вода).

3. На рис. 3.5, 3.18, 3.22 название оси не коррелирует со значением ММ: например, на шкале 10^5 , а ось называется $\log(M_w)$. M_w – это средневесовая масса, а в данном случае речь идет о молекулярной массе фракций. Кроме того, логарифмическая шкала и логарифм какой-то величины – это не синонимы.

4. Почему не образуется ПАН с узким ММР? Если причина в медленном иницировании, то есть ли оценка того, как соотносятся скорости иницирования и роста цепи?

5. Мне кажется, что в работе должен быть дан критерий соотнесения полимеров к линейным, разветвленным и сверхразветвленным в зависимости от величины параметра DB (степени разветвления).

Высказанные замечания не умаляют положительное впечатление о работе. Нет сомнений в том, что тематика диссертации актуальная и ее стоит развивать, а сама автор получила новые и актуальные результаты.

Диссертационная работа Подвальной Юлии Витальевны «Исследование закономерностей анионной (со)полимеризации акрилонитрила: от линейных до сверхразветвленных полимеров», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки), является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему материала, научной новизне,

практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК Минобрнауки РФ (п. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного правительством РФ от 24.09.2013 № 842). Работа полностью соответствует паспорту специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения (химические науки) в части п. 2 (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), п. 4 (Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия.), п. 7 (Реология полимеров и композитов.) п. 9 (Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники). Автор диссертационной работы Подвальная Юлия Витальевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Доктор химических наук
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),
профессор кафедры высокомолекулярных соединений
химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»



Черникова Елена Вячеславовна

Подпись д.х.н., проф. Е.В. Черниковой удостоверяю

И.о. декана химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»
доктор химических наук, профессор



Карлов Сергей Сергеевич

Адрес места работы:
119991 г. Москва, Ленинские горы,
дом 1, строение 3, тел. +7(495)9395406
Эл. адрес: chernikova_elena@mail.ru