

УТВЕРЖДАЮ:

ИО директора Федерального
исследовательского центра проблем
химической физики и медицинской
химии Российской академии наук
Сектор. РАН Ломоносов И.В.



6 октября 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской
химии Российской академии наук

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1, адрес сайта

<http://www.icp.ac.ru/>

Диссертация «Исследование закономерностей анионной (со)полимеризации акрилонитрила: от линейных до сверхразветвленных полимеров» выполнена в лаборатории специальных полимеров Отдела полимерных и композиционных материалов Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

Подвальная Юлия Витальевна в 2018 году окончила с отличием химико-технологический факультет Ярославского государственного технического университета по специальности «Химическая технология». В 2018-2022 гг. обучалась в очной аспирантуре Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

В период подготовки диссертации соискатель Подвальная Юлия Витальевна работала в Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН в Отделе полимерных и композиционных материалов, в 2018 году в лаборатории специальных полимеров в должности инженера, а с 2019 года в лаборатории полимерных резистов в должности младшего научного сотрудника.

Научный руководитель – Бадамшина Эльмира Рашатовна, доктор химических наук, работает в Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН в Отделе полимерных и композиционных материалов, в лаборатории специальных полимеров, в должности заведующего лабораторией.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Ю.В. Подвальной посвящена поиску доступных инициаторов анионного типа для полимеризации акрилонитрила и получения на его основе в зависимости от условий реакции полимеров заданного строения – линейных или разветвленных.

В диссертационной работе решались следующие задачи:

1) исследование закономерностей реакций образования линейного полиакрилонитрила – анионной полимеризации акрилонитрила под действием бициклических третичных аминов 1,4-диазабикло[2.2.2]октан (ДАБКО), 1,8-диазабикло-[5.4.0]-ундецен-7 (ДБУ), изучение структуры и молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров;

2) исследование закономерностей реакций образования разветвленного и сверхразветвленного полиакрилонитрила – анионной (со)полимеризации акрилонитрила под действием смеси третичного амина ДАБКО с низшими окисями олефинов (окисями этилена, пропилена, бутилена), изучение структуры и молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров;

3) метод синтеза разветвленных полимеров под действием четвертичного аммониевого основания тетраэтиламмоний гидроксида;

4) исследование термического и реологического поведения линейных и разветвленных полимеров акрилонитрила;

5) исследование реологических свойств смесевых растворов на основе линейного и сверхразветвленного полиакрилонитрила.

Актуальность работы

Одним из приоритетных направлений развития химии высокомолекулярных соединений является разработка методов синтеза полимеров с заданной архитектурой и молекулярно-массовыми характеристиками. Поэтому важными являются работы, в которых рассматриваются перспективные полимеры с точки зрения их практического применения, к которым, без сомнения, относятся гомо- и сополимеры акрилонитрила. Особый интерес представляет их волокнообразующие свойства, обусловленные полярной нитрильной группировкой, способной к внутримолекулярным перегруппировкам. Другой важный аспект состоит в том, что полиакрилонитрильные волокна представляют собой один из наиболее распространенных полупродуктов для получения углеродных волокон. Важнейшими требованиями к полиакрилонитрильным прекурсорам, используемым для производства качественного углеродного волокна, являются высокое значение молекулярной массы, низкая полидисперсность и композиционная однородность. В этом отношении анионная полимеризация несмотря на то, что технологическая реализация такого процесса осложняется высокими требованиями к чистоте реагентов, может рассматриваться как перспективный метод синтеза поли- и сополимеров акрилонитрила. С другой стороны, разветвленные полимеры акрилонитрила также представляют определенный интерес, поскольку в силу своей структуры могут быть в перспективе использованы как технологические добавки для снижения вязкости растворов, в частности, прядильных растворов в производстве волокон различного назначения, а

также как мембранные материалы. В связи с этим диссертационная работа Подвальной Ю.В., посвященная установлению закономерностей анионной гомо- и сополимеризации акрилонитрила под действием третичных аминов и их смесей с низшими окисями, а также изучению структуры и свойств образующихся (со)полимеров, является, безусловно, актуальной и своевременной. Следует отметить, что работа выполнена в научной школе полимерных связующих под руководством Бадамшиной Э.Р., где впервые были предложены новые эффективные иницирующие системы для анионной полимеризации акрилонитрила, и является их логическим развитием.

Наиболее существенные результаты, полученные соискателем

1. теоретически и экспериментально установленная возможность получения (со)полимеров акрилонитрила с заданным строением (от линейных до сверхразветвленных) и с заданной молекулярной массой анионной полимеризацией с использованием коммерчески доступных и относительно простых иницирующих систем на основе циклических третичных аминов или их смесей с низкомолекулярными окисями олефинов;
2. установление роли воды, оказывающей влияние на тип активного центра и его активность, что проявлялось в кинетических закономерностях процесса полимеризации в присутствии циклических третичных аминов в условиях с различным соотношением вода/АН;
3. установление механизма иницирования полимеризации и роли окиси олефина в образовании каталитического комплекса с третичным амином и их влияния на кинетику процесса полимеризации;
4. важным результатом изучения реологических свойств является указание на то, что при определенном соотношении ММ и степени разветвления возможно получение методом анионной полимеризации акрилонитрила полимеров с волокнообразующими свойствами;
5. интересными являются результаты сопоставительного анализа термических характеристик полученных полимеров о сдвиге пика тепловыделения в сторону более низких температур и снижения теплового эффекта процесса циклизации по сравнению с коммерческим ПАН GF, что может быть определенным преимуществом получаемых полимеров и сополимеров в последующих процессах карбонизации.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключался в синтезе и выделении (со)полимеров ПАН различного строения и состава, исследовании кинетических закономерностей анионной полимеризации АН под действием исследуемых иницирующих систем, анализе взаимосвязи строения получаемых полимеров от различных параметров синтеза (соотношение компонентов иницирующей системы, общей концентрации инициатора, температуры, содержания растворителя, содержания влаги).

Молекулярно-массовые характеристики определены к.х.н. Е.О. Перепеличиной / к.х.н. А.Е. Тарасовым, ¹H ЯМР спектры (со)полимеров записаны к.х.н. А.В. Черняком. Реологические свойства растворов полученных полимеров сняты к.х.н. А.Е. Тарасовым. Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия выполнены Д.А. Черняевым. Квантово-

химические расчеты проведены к.х.н. С.В. Карповым. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проведены совместно с научным руководителем – д.х.н., г.н.с. Э.Р. Бадамшиной.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных подходов и методов: ГПХ, ИК-НПВО и ЯМР спектроскопия, ДСК.

Результаты работы были представлены на российских конференциях: международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2019», МГУ, Москва; XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург; XV международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», ЭУНК КБГУ, КБР; XVI международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», ЭУНК КБГУ, КБР; VIII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2020», МГУ, Москва; шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Президиум РАН, Москва; всероссийском симпозиуме с международным участием, посвящённый 125-летию со дня рождения академика Н.Н. Семёнова «Физика и химия процессов и материалов: от идей к современной технике и технологии», ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург; XVII международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», ЭУНК КБГУ, КБР; XXX симпозиуме по реологии, ИНХС РАН, Тверь; всероссийской школе молодых ученых «Научные школы большой химической физики», ИПХФ РАН, Черноголовка.

Новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В работе впервые на систематической основе теоретическими и экспериментальными методами показана возможность получения гомо- и сополимеров акрилонитрила линейного и сверхразветвленного строения, а также различной молекулярной массы вплоть до высокомолекулярных (до миллиона и более) в зависимости от типа используемых инициаторов, в том числе и ранее неиспользованных – третичных аминов и их смесей с низшими окисями олефинов. Обращает на себя внимание многоплановость и комплексный характер диссертационной работы. Выявлены кинетические закономерности реакции гомо- и сополимеризации акрилонитрила в присутствии рассматриваемых инициаторов анионного действия, что позволяет регулировать скорость процесса, молекулярно-массовые характеристики полимерных продуктов. Предложен механизм анионной полимеризации акрилонитрила в присутствии циклических третичных аминов, заключающийся в нуклеофильной атаке активированной двойной связи молекулы акрилонитрила донорной группой амина по реакции Михаэля с формированием цвиттер-иона и дальнейшим ростом цепи. Показана принципиальная возможность получения с количественным выходом высокомолекулярного линейного полиакрилонитрила, а также разветвленных полимеров с участием этих систем при регулировании условий реакции полимеризации (типа и концентрации циклического третичного

амин, содержания окиси олефина, влажности среды и т.д.). Выявление кинетических закономерностей анионной полимеризации акрилонитрила в присутствии системы ДАБКО-окись олефина позволило уточнить механизм ее протекания, согласно которому ускорение реакции полимеризации в присутствии окиси олефинов обусловлено образованием промежуточного комплекса циклического третичного амина с окисью олефина. На основании исследования молекулярных масс и ММР полученных полимеров установлено, что особенностью анионной полимеризации акрилонитрила под действием исследуемых иницирующих систем является преобладание передачи цепи на полимер по сравнению с обрывом цепи с участием протонодоноров. Кроме того, предложен новый инициатор для получения методом анионной полимеризации разветвленных полимеров акрилонитрила – тетраэтиламмонийгидроксид. Значительный интерес в прикладном аспекте представляет изучение реологических свойств и термических превращений, полученных гомо- и сополимеров акрилонитрила.

Полнота изложения результатов в работах, опубликованных автором

Основное содержание диссертационной работы в полной мере отражено в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации:

Статьи в научных журналах, индексируемых в международных базах данных:

1. Тарасов А.Е., Грищук А.А., Карпов С.В., **Подвальная Ю.В.**, Черняк А.В., Гарифуллин Н.О., Бадамшина Э.Р. Исследование реакций образования сверхразветвленного полиакрилонитрила под действием новой иницирующей системы на основе бициклического третичного амина и этиленоксида // Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2020, том 62, № 2, с. 96-104.
2. Тарасов А.Е., Грищук А.А., Карпов С.В., **Подвальная Ю.В.**, Черняк А.В., Корчагина С.В., Бадамшина Э.Р. Анионная сополимеризация акрилонитрила с метилакрилатом под действием новой иницирующей системы на основе бициклического третичного амина и этиленоксида // Журнал прикладной химии, 2020, том 93, вып. 7, с. 969-979.
3. **Podvalnaya Y.V.**, Tarasov A.E., Grishchuk A.A., Chernyayev D.A., Badamshina E.R. Anionic Copolymerization of Acrylonitrile with Ethyl Acrylate Under the Action of the Initiating System of 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane – Ethylene Oxide // Key Engineering Materials, V. 899, p 226-231.
4. Mironova M.V., Tarasov A.E., Kuzin M.S., Skvortsov I.Yu., Arkharova N.A., **Podval'naya Yu.V.**, Grishchuk A.A., Badamshina E.R. and Kulichikhin V.G Rheological and Relaxational Properties of Mixed Solutions Based on Linear and Highly Branched Polyacrylonitrile // Polymer Science, Series A, 2022, p. 1-12.

Диссертационная работа Ю.В. Подвальной является законченным научным исследованием и удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к кандидатским

диссертациям. Рассмотренная работа соответствует специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа «Исследование закономерностей анионной (со)полимеризации акрилонитрила: от линейных до сверхразветвленных полимеров» Подвальной Юлии Витальевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения на диссертационном совете 24.1.108.01 Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН.

Заключение принято на заседании секции № 5 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Присутствовало на заседании 26 человек.

Результаты голосования: «за» – 26 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел., протокол № 161 от 05 октября 2023 года.

Присутствовали: доктора химических наук: Бадамшина Э.Р., Джардималиева Г.И.; кандидаты химических наук: А.В. Аккуратов, Бабкина О.Н., Березин М.П., Богданова Л.М., Бубнова М.П., Грачев В.П., Гурьева Л.Л., Джалмуханова А.С., Карпов С.В., Кузуб Л.И., Курбатов В.Г., Курмаз С.В., Курочкин С.А., Макарян И.А., Малков Г.В., Перепелицина Е.О., Тарасов А.Е., Файнгольд Е.Е.; кандидаты физико-математических наук: Костин А.Ю., Лесничая В.А., а также научные сотрудники: Баймуратова Р.К., Букичев Ю.С., Петров А.О., Черняев Д.А.

Председатель секции № 5

Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН

к.х.н., зав. отделом полимеров
и композиционных материалов

 Малков Г. В.

Ученый секретарь секции № 5

к.х.н., в.н.с.

 Файнгольд Е. Е.