

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.108.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И  
МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК», ПО  
ДИССЕРТАЦИИ**

**НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от «31» января 2024 г., протокол № 1.

О присуждении Подвальной Юлии Витальевне, гражданство РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Исследование закономерностей анионной (со)полимеризации акрилонитрила: от линейных до сверхразветвлённых полимеров» по специальности 1.4.7. – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 23 ноября 2023 года (протокол заседания № 13) диссертационным советом 24.1.108.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), подведомственного Министерству науки и высшего образования РФ: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 1 (адрес сайта <http://www.icp.ac.ru>), диссертационный совет утверждён приказом Минобрнауки РФ о создании от 11.04.2012 г. № 105/НК.

**Соискатель** Подвальная Юлия Витальевна, 01.08.1994 года рождения, в 2018 году окончила Ярославский государственный технический университет по специальности «Химическая технология», в 2022 году окончила аспирантуру ФИЦ ПХФ и МХ РАН (ранее ИПХФ РАН) по направлению 04.06.01 – Химические науки. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории полимерных резистов отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

**Диссертация выполнена** в отделе полимеров и композиционных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Бадамшина Эльмира Рашатовна, заместитель директора ФИЦ ПХФ и МХ РАН, заведующий лабораторией специальных полимеров отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

**Официальные оппоненты:**

1) Черникова Елена Вячеславовна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ им. М.В. Ломоносова), ведущий научный сотрудник кафедры высокомолекулярных соединений;

2) Прокопов Николай Иванович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МИРЭА – Российский технологический университет (МИРЭА), первый проректор, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ), Нижний Новгород, в своем положительном отзыве, подписанном доктором химических наук, профессором, член-корреспондентом РАН, заведующим кафедрой химии нефти и нефтехимического синтеза химического факультета ННГУ, Гришиным Дмитрием Фёдоровичем, и утвержденном кандидатом физико-математических наук, проректором по науке и инновациям Грязновым Михаилом Юрьевичем, указала, что «...диссертационная работа Ю.В. Подвальной представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи и получены ценные практические результаты, которые могут быть использованы для проведения дальнейших исследований в области получения волокнообразующего полиакрилонитрила в профильных научных организациях. <...> по своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также по объему выполненных исследований, личному вкладу соискателя и полноте опубликования полученных результатов диссертационная работа «Исследование закономерностей анионной (со)полимеризации акрилонитрила: от линейных до сверхразветвлённых полимеров», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения», соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, согласно пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Подвальная Юлия Витальевна,



заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по указанной выше научной специальности.»

Соискатель имеет 16 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе 4 статьи (общим объёмом 39 страниц) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в RSCI, Web of Science и Scopus, из них 3 статьи относящихся к журналам К1 и К2 в классификации ВАК РФ, и 1 статья К3, а также 12 тезисов в материалах всероссийских и международных конференций. Все работы процитированы в тексте диссертации, недостоверные сведения об опубликованных работах отсутствуют.

**Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:**

1. М.В. Миронова, А.Е. Тарасов, М.С. Кузин, И.Ю. Скворцов, Н.А. Архарова, **Ю.В. Подвальная**, А.А. Гришук, Э.Р. Бадамшина, В.Г. Куличихин. Реологические и релаксационные свойства смесевых растворов на основе линейного и высокоразветвленного полиакрилонитрила // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2022. – Т. 64, № 4. – с. 296-308; DOI: 10.31857/S2308112022200044. [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., Kulichikhin V.G. Rheological and relaxational properties of mixed solutions based on linear and highly branched polyacrylonitrile // Polymer Science, Series A. – 2022. - Vol. 64. - 3. 354-365.]

2. **Y.V. Podvalnaya**, A.E. Tarasov, A.A. Grishchuk, D.A. Chernyayev, E.R. Badamshina. 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. – 2021. – V. 899 KEM. – p. 226-231; DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.899.226.

3. А.Е. Тарасов, А.А. Гришук, С.В. Карпов, **Ю.В. Подвальная**, А.В. Черняк, С.А. Корчагина, Э.Р. Бадамшина. Анионная сополимеризация акрилонитрила с метилакрилатом под действием новой иницирующей системы на основе бициклического третичного амина и этиленоксида // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 7. – с. 969-979; DOI: 10.31857/S0044461820070075. [Tarasov A.E., Grishchuk A.A., Karpov S.V., **Podval'naya Y.V.**, Chernyak A.V., Badamshina E.R., Korchagina S.V. Anionic copolymerization of acrylonitrile with methyl acrylate under the action of a novel initiating system based on a bicyclic tertiary amine and ethylene oxide // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2020. - Vol. 93. - Is. 7. - p. 1009-1018.]

4. А.Е. Тарасов, А.А. Гришук, С.В. Карпов, **Ю.В. Подвальная**, А.В. Черняк,

Н.О. Гарифулин, Э.Р. Бадамшина. Исследование реакций образования сверхразветвленного полиакрилонитрила под действием новой иницирующей системы на основе бициклического третичного амина и этиленоксида // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2020. – Т. 62, №2. – с. 96-104; DOI: 10.31857/S2308113920010106. [Tarasov A.E., Grishchuk A.A., Karpov S.V., Podval'naya Y.V., Chernyak A.V., Garifulin N.O., Badamshina E.R. Study of the formation of hyperbranched polyacrylonitrile under the action of a new initiating system based on bicyclic tertiary amine and ethylene oxide // Polymer Science, Series B, 2020, Vol. 62, Is. 2, p. 85-93.]

В вышеперечисленных работах представлены экспериментальные данные по получению полиакрилонитрила различной степени разветвления под действием третичных бициклических аминов, в том числе в сочетании с низшими окисями олефинов; обсуждаются установленные реологические особенности растворов полиакрилонитрила с различной степенью разветвления; приведены кинетические закономерности процесса полимеризации под действием иницирующих систем «третичный амин – окись олефинов» при наличии различных концентраций воды в реакционной системе; предложен механизм анионной (со)полимеризации акрилонитрила под действием данных иницирующих систем; показана принципиальная возможность получения волокнообразующих полимеров акрилонитрила.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва, все положительные (все отзывы содержат вопросы и замечания).

В отзыве заведующего кафедрой химической технологии органических покрытий ФГБОУ ВО Ярославский государственный технический университет, доктора химических наук, профессора Ильина Александра Алексеевича приведено 2 вопроса: «1. В каком приближении проводились квантово-химические расчеты, и с использованием какого программного пакета? Как учитывалось влияние растворителя? 2. С чем связано уменьшение времени релаксации при снижении доли р-ПАН?»

В отзыве ведущего научного сотрудника лаборатории радикальной полимеризации отдела полимеров и композиционных материалов ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, кандидата химических наук Курмаз Светланы Викторовны есть 2 замечания: «1. В автореферате не аргументирован выбор



растворителя для анионной полимеризации акрилонитрила. Почему выбран диметилсульфоксид, а не ацетонитрил как наиболее термодинамически близкий к мономеру и полимеру растворитель? В работе целесообразно было бы рассмотреть влияние природы растворителя, его полярности на механизм реакции полимеризации акрилонитрила. 2. В автореферате имеются многочисленные данные по термическим превращениям полимеров, однако данные по анализу их молекулярной структуры на разных стадиях термических превращений, полученные, например, с помощью ИК-спектроскопии, не приводятся, что несколько снижает их ценность».

В отзыве руководителя направления по качеству и эффективности процессов АО «ЮМАТЕКС», кандидата химических наук Фокина Дмитрия Сергеевича в качестве замечаний высказаны следующие пункты: «1. Автор не дал четкого определения, какая степень разветвления/параметр  $D$  соответствует линейным, разветвленным и сверхразветвленным полимерам акрилонитрила. 2. В работе автор констатирует тот факт, что термическое поведение полимеров акрилонитрила зависит от их молекулярной массы и степени разветвленности, но не объясняет почему».

В отзыве руководителя Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий, председателя НТС ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова, доктора химических наук, профессора Хашировой Светланы Юрьевны присутствуют 2 вопроса: «1. Чем обусловлен выбор в качестве растворителя диметилсульфоксида? 2. Почему не было проведено сополимеризации АН с метил- и этилакрилатом под действием третичных аминов (без окисей)?».

Диссертационный совет решил, что на все поступившие замечания Подвальная Ю.В. дала полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их квалификацией и достижениями в области синтеза и исследования свойств полиакрилонитрила. Основными областями научных интересов оппонента Черниковой Елены Вячеславовны, профессора, д.х.н., являются разработка методов контролируемой радикальной сополимеризации акрилонитрила и изучение термического поведения полиакрилонитрила. Оппонент Прокопов Николай Иванович, профессор, д.х.н., является высоко квалифицированным специалистом в области радикальной полимеризации акрилонитрила, а также разработки прекурсоров для его синтеза. Выбор ННГУ им. Н.И. Лобачевского в качестве ведущей организации обоснован

значительными достижениями его сотрудников в области синтеза полиакрилонитрила с внедрением различных методов и при различных условиях, а также исследованиями получаемых полимеров.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- установлено, что использование третичных бициклических аминов ДАБКО (1,4-диазабикло[2.2.2]октан) и ДБУ (1,8-диазабикло[5.4.0]-ундецен-7) в качестве инициаторов анионной полимеризации акрилонитрила приводит к образованию линейного полиакрилонитрила с высокой молекулярной массой от десятков тысяч до миллиона Дальтон, показавшего способность к волокнуобразованию. Свойства получаемого волокна не уступают свойствам волокна на основе коммерческого полимера;

- впервые определены оптимальные соотношения концентраций воды и инициаторов - третичных бициклических аминов - в реакционной системе для получения линейного полиакрилонитрила, обладающего волокнуобразующими свойствами:  $[H_2O]/[амин] < 0.6$ ;

- уточнён механизм анионной (со)полимеризации акрилонитрила под действием иницирующих систем ДАБКО-окись олефинов: роль окиси заключается в образовании каталитического комплекса с ДАБКО, ускоряющего реакцию полимеризации и способствующего протеканию передачи цепи на полимер с образованием разветвленных и сверхразветвленных (со)полимеров; также показана возможность получения разветвленных сополимеров АН с метил- и этилакрилатом.

- установлено, что существует оптимальный интервал содержания влаги в системе (0.01-0.03 моль/л), обуславливающий возрастание скорости полимеризации акрилонитрила под действием иницирующих систем ДАБКО-окись олефинов по сравнению с минимальной ее концентрацией (0.002 моль/л); показано, что увеличение содержания влаги провоцирует рост числа разветвлений в полимерной цепи;

- впервые установлена возможность использования четвертичного аммониевого основания ТЭАГ в качестве инициатора анионной полимеризации акрилонитрила, предложен механизм ее протекания; показано, что при этом образуются полимеры разветвлённого и сверхразветвлённого строения;

- установлено, что увеличение доли разветвлённого полиакрилонитрила, полученного анионной полимеризацией под действием системы ДАБКО-ОЭ, в

бинарных смесях с линейным полимером в растворах ДМСО приводит к пропорциональному снижению вязкости в системе. Морфология пленок, полученных из растворов таких смесей, представляет собой губчатую структуру с большим количеством пор, с размерами 17–150 нм, что указывает на потенциальные транспортные (мембранные) свойства.

**Теоретическая значимость работы обоснована тем, что:**

- установлены кинетические закономерности анионной (со)полимеризации акрилонитрила под действием иницирующих систем на основе бициклических аминов (ДАБКО и ДБУ) и их смесей с низшими окисями этилена;
- предложен механизм иницирования анионной полимеризации акрилонитрила под действием исследуемых иницирующих систем.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

- показана возможность использования третичных аминов (ДАБКО и ДБУ) и их смесей с низшими окисями олефинов для получения полимеров акрилонитрила регулируемого строения – от линейных до сверхразветвленных – методом анионной полимеризации;
- продемонстрирована возможность использования в качестве инициатора анионной полимеризации акрилонитрила четвертичного аммониевого основания для получения полимеров ПАН разветвленного и сверхразветвленного строения;
- установлено, что линейные и разветвленные ПАН способны к волокнообразованию;
- показана возможность применения сверхразветвленного ПАН в качестве модифицирующей добавки к растворам линейного ПАН для получения пористых пленок, обладающих перспективными транспортными свойствами.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием обширного комплекса современных физико-химических методов исследования, взаимодополняющих друг друга, а также воспроизводимостью экспериментальных данных при проведении параллельных экспериментов и сопоставимостью результатов с данными работ других авторов для подобных систем.

Сделанные выводы четко сформулированы и обоснованы, полностью соответствуют результатам проведенных экспериментов.

**Личный вклад соискателя** заключается в синтезе и выделении (со)полимеров ПАН различного строения и состава, исследовании кинетических



закономерностей анионной полимеризации АН под действием исследуемых иницирующих систем, анализе зависимости строения получаемых полимеров от различных параметров синтеза, анализе литературных источников.

В ходе защиты диссертации было высказано критическое замечание: недостаточно внимания уделено исследованию термических свойств полимеров.

Соискатель Подвальная Ю.В. согласилась с замечанием и привела собственную аргументацию: Основная задача заключалась в оценке термического поведения полученных ПАН в сопоставительном анализе с коммерческим образцом в инертной среде, и более обширные исследования их термических свойств не входили в планы на этом этапе.

На заседании 31 января 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Подвальной Юлии Витальевне учёную степень кандидата химических наук за решение научной задачи получения (со)полимеров акрилонитрила с заданными молекулярными массами и регулируемым строением, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знания, в том числе в области разработок прекурсоров для получения углеродов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 19, против присуждения ученой степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

31.01.2024

Председатель диссертационного совета

д.х.н., профессор



/А.Ф. Шестаков/

Временно исполняющий обязанности

ученого секретаря диссертационного совета

д.х.н.

/ Г.И. Джардималиева/