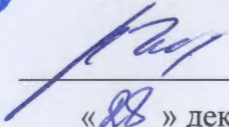




УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им.Н.И.Лобачевского»

 М.Ю.Грязнов

«» декабря 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертацию Подвальной Юлии Витальевны «Исследование закономерностей анионной (со)полимеризации акрилонитрила: от линейных до сверхразветвлённых полимеров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения».

Диссертационная работа Подвальной Ю.В. посвящена актуальной тематике, связанной с разработкой новых подходов к синтезу полимеров и макромолекулярных структур на основе акрилонитрила (АН), которые представляют несомненный интерес как прекурсоры для производства углеродного – стратегически важного композиционного материала 3-го тысячелетия. В настоящее время в промышленности для синтеза гомо- и сополимеров акрилонитрила, используемых для производства углеродных материалов, наиболее широко применяются методы, связанные с радикальным иницированием. Диссертант в своей работе использовал для синтеза указанных (со)полимеров анионную полимеризацию, предложив ряд новых инициаторов на основе третичных аминов и их смесей с низшими окисями алкенов. Использование методов ионной полимеризации открывает определенные перспективы для синтеза разветвленных макромолекулярных структур на основе полиакрилонитрила (ПАН), которые характеризуются наличием ряда особенностей по сравнению с их аналогами, синтезированными методами радикальной полимеризации. В свете изложенного выше тематика данной диссертации представляется актуальной.

Диссертация Подвальной Ю.В. имеет классическое строение. Она изложена на 163 страницах, содержит 57 рисунков и 29 таблиц, и включает в себя введение, раскрывающее актуальность и новизну проведённого исследования; обзор литературы, посвященный анализу имеющихся сведений по проблематике, связанной с синтезом гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила, а также их применением для производства волокон; экспериментальную часть, в которой охарактеризованы реагенты, использованные при выполнении экспериментов, а также физико-химические методы и подходы исследования кинетики процессов полимеризации и некоторых свойств полученных полимерных образцов. Центральным разделом работы является глава 3, связанная с обсуждением результатов эксперимента. Итоги выполнения исследований

рассмотрены в заключении и выводах, приведенных перед списком цитируемой литературы, включающим 162 библиографических источника.

В литературном обзоре обобщены и проанализированы сведения о применении методов радикальной полимеризации, в том числе в режиме «живых» цепей для синтеза гомо- и сополимеров акрилонитрила, а также рассмотрено влияние сомономеров на свойства ПАН-прекурсора оценено влияние условий проведения полимеризации на характеристики полученного продукта. Отдельный раздел литературного обзора посвящен описанию особенностей анионной полимеризации акрилонитрила, а также способам формования углеволокна. Критический анализ известных литературных данных позволил диссертанту сформулировать цель и задачи исследований, которые в целом были успешно решены в ходе выполнения запланированных экспериментов.

При выполнении диссертационной работы Подвальной Ю.В. был получен ряд новых оригинальных научных результатов в области химии высокомолекулярных соединений.

В частности, диссертантом показано, что применение для инициирования анионной полимеризации АН ряда третичных бициклических аминов способствует синтезу линейных образцов полиакрилонитрила с высокой молекулярной массой (до 1 миллиона у.е.). Оценено влияние условий проведения синтеза, в частности соотношения воды и инициатора, на процесс полимеризации и подобраны оптимальные условия её проведения. Синтезированные образцы ПАН были подвергнуты волокнообразованию, в результате которого было получено волокно, характеризующееся вполне удовлетворительными характеристиками в плане прочности и упругости.

Проведены исследования в области уточнения ранее предложенного механизма анионной полимеризации АН под действием предложенных в работе систем на основе окиси этилена и циклических аминов. Высказано предположение, что роль окиси этилена заключается в образовании комплекса с третичным амином. Указанный каталитический комплекс, по мнению автора диссертационной работы, в конечном итоге может способствовать протеканию реакции передачи цепи на полимер и приводит к синтезу разветвленных полимерных образцов.

Наряду с кинетическими исследованиями важной составляющей диссертационной работы Подвальной Ю.В. явились исследования, связанные с изучением реологического поведения растворов синтезированных полимеров. В частности, сопоставление реологического поведения растворов линейных полимеров, полученных при анионной полимеризации АН под действием третичных аминов, с реологическим поведением раствора коммерческого образца ПАН-прекурсора, непосредственно используемого в производстве волокон, показало, что при определённом соотношении молекулярной массы и степени разветвленности возможно получение полимеров акрилонитрила с волокнообразующими свойствами. Исследования реологического и термического поведения полимеров, полученных анионной полимеризацией акрилонитрила в присутствии предложенных иницирующих систем, свидетельствуют о потенциальной способности к волокнообразованию ПАН-прекурсора слаборазветвлённого строения. При выполнении диссертационной работы были подробно исследованы реологические свойства бинарных смесей линейного и сверхразветвленного полимеров, полученных методом анионной полимеризацией под действием разработанных бинарных

инициирующих систем в растворах ДМСО. Установлено, что увеличение доли разветвлённого полиакрилонитрила относительно линейного приводит к пропорциональному снижению вязкости в системе. Показано, что морфология плёнок, полученных из растворов смесей, кардинально отличается от морфологии, присущей линейному ПАН, прежде всего в плане более высокой гетерофазности и пористости. С одной стороны, это указывает на ограниченную совместимость линейного и разветвленного полимера, а с другой стороны, на ожидаемые мембранные свойства и характеристики.

Приведенный выше анализ представленного в диссертационной работе экспериментального материала свидетельствует о высокой научной квалификации Подвальной Ю.В. в области химии высокомолекулярных соединений. В главе 2, посвященной описанию методик проведения экспериментов, достаточно подробно описаны синтетические методы и подходы полимерной химии, которые были использованы автором при проведении исследований. Следует отметить, что, наряду с применением традиционных подходов синтетической химии полимеров, диссертант активно использовал в работе современные физико-химические методы анализа, включая спектроскопию ИК- и ЯМР-спектроскопию, гель-проникающую хроматографию и ДСК. Указанный факт, с одной стороны, характеризует автора диссертации как грамотного квалифицированного исследователя, а с другой стороны, однозначно подтверждает корректность и достоверность полученных результатов.

Таким образом, представленная диссертационная работа Подвальной Ю.В. представляет собой законченное научное исследование, которое направлено на решение актуальных задач в области высокомолекулярных соединений. По сформулированным целям и задачам, научной новизне, актуальности исследований, содержанию и методам исследования представленная диссертация соответствует пунктам 2 и 3 паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

При внимательном прочтении диссертации и автореферата возникает ряд вопросов и замечаний к тексту рукописей, которые приведены ниже:

1. Как следует из названия и содержательной части диссертации, представленная работа посвящена вопросам, связанным с анионной полимеризацией акрилонитрила. Однако в литературном обзоре главный акцент сделан на синтез гомо- и сополимеров в условиях радикального инициирования, а также подробное описание методов формования углеродного волокна. Лишь 6 из 37 страниц литературного обзора относятся к рассмотрению закономерностей ионной полимеризации акрилонитрила, что вряд ли оправдано.

2. В экспериментальной части отсутствует информация об ошибке эксперимента при анализе состава сополимеров акрилонитрила методом ИК-спектроскопии. Также не приведены формулы определения молекулярной массы гомо- и сополимеров акрилонитрила при использовании полистирольных стандартов.

3. На наш взгляд, остался не выясненным до конца интересный вопрос, связанный с влиянием воды на процесс анионной полимеризации акрилонитрила (стр.68-70). Мало вероятной представляется реакция воды с ДАБКО (стр.69). Если она и имеет место, то должна быть обратимой. Кроме того, доказать реальность её протекания можно было, определив pH среды. Однако такие данные обнаружить в диссертации не удалось.

Приведенная после этой реакции фраза: «Образующееся в результате слабое основание не способно, по всей вероятности, инициировать анионную полимеризацию АН; тем не менее, нельзя исключать того, что оно при этом инициирует передачу цепи с образованием разветвленных полимеров», также вызывает вопрос: на каком основании делается важное заключение о причинах разветвления цепи при синтезе полиакрилонитрила?

4. Вызывает вопросы реакция образования ионной пары при взаимодействии ДАБКО с окисью этилена (схема 3.10 на стр.93 диссертации или схема 4 стр.15 автореферата). Она никак не подтверждена экспериментально. Вместе с тем представляется маловероятным, что окись этилена является настолько сильным акцептором, что в состоянии акцептировать электрон от атома азота. При этом раскрытие эпоксидного цикла не происходит. Почему?

5. На стр.18 автореферата диссертант пишет: «Установлено, что при анионной сополимеризации АН и МА, а также АН и ЭА реакционная способность АН, МА и ЭА примерно равны при мольной доле последних от 0 до 0,1. В остальных случаях активность АН выше, и образующиеся сополимеры обеднены тем или иным акрилатом». И далее: «...исследованные сомономеры являются менее реакционноспособными, чем АН в случае, когда их мольная доля в реакционном растворе выше 0,1». Каким образом «реакционная способность» может зависеть от мольной доли (концентрации)?

6. На основании исследования термического поведения сополимеров акрилонитрила автором установлено, что «небольшие добавки этилакрилата оказывают более значительное влияние на термическое поведение полимера, чем метилакрилата». С чем это связано? На практике при синтезе ПАН-прекурсора для получения особо прочного волокна в состав сополимера, как правило, вводят именно метилакрилат, а не этилакрилат.

7. Из замечаний формального плана следует отметить, что в тексте есть ряд грамматических ошибок и опечаток, а также «жаргонных» выражений, причем даже в заголовках разделов (например, «Полимеризация в вакууме» - заголовок на стр.52) и др.

Указанные замечания не затрагивают выводы и основные положения, выносимые диссертантом на защиту. Некоторые из приведенных замечаний, несомненно, носят дискуссионный характер.

Автореферат адекватно и достаточно полно отражает основное содержание диссертации. По результатам проведенных исследований соискателем опубликовано 16 работ, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в международные базы научного цитирования и перечень изданий, рекомендованных ВАК.

В целом, 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.

Таким образом, по своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также по объему выполненных исследований, личному вкладу соискателя и

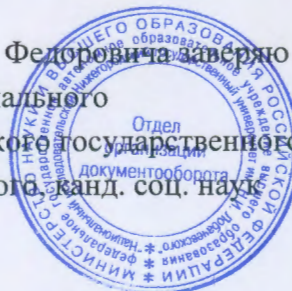
полноте опубликования полученных результатов диссертационная работа Подвальной Юлии Витальевны на тему «Исследование закономерностей анионной (со)полимеризации акрилонитрила: от линейных до сверхразветвлённых полимеров», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения», соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, согласно п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Подвальная Юлия Витальевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по указанной выше научной специальности.

Отзыв ведущей организации обсужден на научном семинаре кафедры химии нефти и нефтехимического синтеза химического факультета Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского (протокол № 4 от 27 декабря 2023 г.).

Председатель семинара,
заведующий кафедрой химии нефти и
нефтехимического синтеза химического факультета
Национального исследовательского Нижегородского
государственного университета им.Н.И.Лобачевского,
доктор хим. наук, профессор, член-корреспондент РАН
(603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, ННГУ,
т. 8 831 462 3550, e-mail: grishin@ichem.unn.ru)

Д.Ф.Гришин

Подпись руки Гришина Дмитрия Федоровича заверяю
Ученый секретарь совета Национального
исследовательского Нижегородского государственного
университета им.Н.И.Лобачевского, канд. соц. наук



Л.Ю.Черноморская

Сведения об организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Почтовый адрес: 603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. Телефон: 8 831 462 3003. E-mail: unn@unn.ru. Официальный сайт: <http://www.unn.ru>