

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ЮЛУСОВА ВИТАЛИЯ ВИТАЛЬЕВИЧА «Закономерности образования сополимеров из мономеров разной активности в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

Макромолекулярный дизайн, под которым, в частности, понимается направленный синтез макромолекул заданной архитектуры, т.е. с регулируемым распределением мономерных звеньев заданной функциональности, архитектуры основной цепи и контролируемой степени полимеризации, на протяжении последних десятилетий привлекает внимание многих научных групп как в России, так и за рубежом. В области полимеризационных процессов толчком к его развитию послужило открытие живой анионной полимеризации и последовавшие за этим успехи в синтезе градиентных и блок-сополимеров. В настоящее время заметный вклад в направленный синтез макромолекул вносит радикальная полимеризация. Можно сказать, что радикальная полимеризация переживает свой ренессанс, связанный с открытием псевдоживой или контролируемой радикальной полимеризации, или как ее рекомендовано называть ИЮПАК – радикальной полимеризации с обратимой деактивации цепи. Как следует из этого названия, в такой полимеризации появляются новые обратимые реакции обрыва или передачи цепи, благодаря которым активные центры временно переходят в неактивное "спящее" состояние, а затем "оживают" вновь и участвуют в реакции роста цепи. Благодаря чередованию этих периодов "сна" и "жизни" радикальная полимеризация приобретает важнейшие черты живой анионной полимеризации и резко расширяет свои возможности в получении макромолекул заданной архитектуры. В случае сополимеризации реализуется дополнительное преимущество "живого" механизма – за счет многократного "ожиивления" активных центров и роста на них на предельных конверсиях образуется композиционно-однородный сополимер, а при использовании мономеров разной активности он имеет градиентное строение.

Большая часть из известных типов псевдоживой радикальной полимеризации активно исследовалась на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, это и полимеризация в присутствии инициаторов, и полимеризация по механизму обратимого ингибирования в присутствии стабильных радикалов, и полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация).

В работе Юлусова В.В. используется последний вариант, причем рецензируемая работа является закономерным развитием уже выполненных в лаборатории полимеризационных процессов исследований и посвящена проблеме образования градиентных сополимеров с использованием этого метода. Интерес к градиентным сополимерам неудивителен, поскольку они являются промежуточным звеном между статистическими и блок-сополимерами, и их свойства изучены лишь для ограниченного круга мономерных пар.

С момента открытия метода ОПЦ австралийскими учеными в 1998 г. был накоплен большой объем экспериментальных данных о синтетических возможностях этого процесса. Взгляды на механизм ОПЦ-полимеризации в присутствии нескольких чаще всего используемых классов ОПЦ-агентов – дитиобензоатов, ксантатов,

триниокарбонатов, в принципе, являются устоявшимися, но ряд вопросов до сих пор остается дискуссионным, что хорошо видно из двух последних обзоров, первый из которых суммирует все достижения ОПЦ-полимеризации, а второй посвящен механизму и кинетике ОПЦ полимеризации в присутствии дитиобензоатов.

Надо заметить, что в основной своей массе фундаментальные исследования кинетики и механизма ОПЦ-процесса связаны с изучением гомополимеризации. Работ, посвященных исследованию сополимеризационных процессов на порядок меньше. Речь, конечно, не идет о работах прикладного характера. Поэтому актуальность и своевременность данной работы обусловлены тем, что в ней впервые систематизированы и обобщены данные об ОПЦ-сополимеризации ряда виниловых мономеров под действием триниокарбонатов. Выбор мономеров в работе объясняется тем, что для них описаны закономерности ОПЦ-гомополимеризации. Хотя должны быть и другие причины, объясняющие почему взяты для исследования именно эти объекты.

В этой работе в качестве ОПЦ-агента использовались симметричные триниокарбонаты и, главным образом, дибензилтриниокарбонат. В таком ОПЦ-агенте содержится две одинаковые уходящие группы, и цепь в принципе может расти одновременно в две стороны относительно триниокарбонатного фрагмента. А важно ли знать, насколько равномерным будет такой рост? Для гомополимеров, это, наверное, не принципиально, а для сополимеров, безусловно, да, если речь идет о синтезе градиентных и блок-сополимеров. Если рост цепи идет в два конца, то в случае градиентных сополимеров состав макромолекул будет меняться от концов к центру цепи, а блок-сополимеров – вместо диблок-сополимера образуется триблок-сополимер. Вопрос заключается в том, насколько симметрична образующаяся структура и есть ли какая специфика в их свойствах. Таким образом, применение симметричных триниокарбонатов позволило рутинную работу по поиску условий контролируемого синтеза сополимеров разного состава и с разным распределением звеньев дополнить важной информацией о строении образующихся градиентных сополимеров, которое, как оказалось, зависит от природы мономеров.

При учете того, что большинство исследователей использовало в синтезах несимметричные триниокарбонаты, т.е. монофункциональные ОПЦ-агенты, в которых рост цепи идет "в один конец", рецензируемая работа как по самой постановке задачи, так и полученным в ней результатам и не имеет аналогов.

Перейдем к тексту диссертационной работы. Работа построена традиционно: она включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, заключение, выводы и список цитируемой литературы.

В литературном обзоре Юлусов В.В. в соответствии с поставленной целью проанализировал литературу, посвященную синтезу сополимеров разной архитектуры, включая градиентные, различными методами живой ионной и контролируемой радикальной полимеризации. Для каждого метода дается краткое описание его сути, что позволяет понять, почему он пригоден для макромолекулярного дизайна, а также анализируются его недостатки. Упор сделан на описание возможностей синтеза сополимеров заданной структуры, причем автор обобщал и данные, полученные на кафедре ВМС МГУ с использованием разных вариантов контролируемой полимеризации. Надо отметить, что этот раздел написан поверхностно, широкими мазками, которые позволяют понять состояние дел в этой области знаний, но без особой конкретики. Но это

не помешало автору достаточно четко сформулировать проблему, которую он намеревался решать в своей работе.

В экспериментальной части подробно описываются методики всех экспериментов, от очистки веществ и приготовления образцов до физико-химических методов, используемых в работе. Обращает на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, большое количество проведенных синтезов: автор синтезировал 11 различных полимерных ОПЦ-агентов, и, по крайней мере, 36 сополимеров различной микроструктуры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками на основе стирола и *n*-бутилакрилата, а также стирола и акриловой кислоты, не считая остальных экспериментов, описанных в этом и следующем разделе. Во-вторых, в работе использовано около 10 различных физико-химических методов, что говорит о высокой научной квалификации автора и о достоверности полученных им результатов. Этот раздел написан четко и подробно, что позволяет легко воспроизвести любой описанный эксперимент.

Непосредственно сама работа состоит из трех частей. В первой обсуждаются закономерности образования сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата в присутствии симметричного тритиокарбоната и сравниваются свойства сополимеров разного состава и строения. Во второй – закономерности образования амфифильных сополимеров на основе стирола и акриловой кислоты. И наконец в третьей части обсуждается гомополимеризация винилацетата и его сополимеризация со стиролом и бутилакрилатами в присутствии тритиокарбонатов. Несмотря на обильную илестологию и методологию эти части достаточно самостоятельные и в каждой из исследованных систем оказался свой нюанс, на котором и сделан акцент при написании работы.

В первой части работы автор фактически демонстрирует тот подход, который применяется к исследованию всех намеченных систем. Методично показаны отличия в закономерностях классической и ОПЦ-сополимеризации стирола и *n*-бутилакрилата на примере сравнения кинетики сополимеризации, ММР продуктов реакции, композиционной неоднородности сополимеров. Далее подробно анализируется уже процесс ОПЦ-сополимеризации, точнее его продукты. На основании данных конверсионного изменения состава и расчетов диадного состава показано, в каких случаях изменение состава макромолекул вдоль цепи будет наиболее заметным. После этого автор определяет положение тритиокарбонатной группы в макромолекулах разного состава. И, наконец, анализируя эти результаты делает вывод о том, как формируется градиентный сополимер в ходе синтеза.

В этой части работы автор попытался сравнить свойства полученных сополимеров. Цель этих экспериментов вполне ясна: определить влияние микроструктуры цепи при заданном составе сополимера на свойства конечного продукта. Так, сравнительный анализ термостабильности сополимеров близких молекулярных масс, полученных классической и ОПЦ-сополимеризацией, показал, что наличие C-S связи в сополимере понижает термостойкость сополимера. Жаль, что все ограничилось одним примером. Интересно было бы увидеть всегда ли наблюдается такое влияние, и насколько оно зависит от длины цепи, микроструктуры цепи и ее состава. К сожалению, автор ограничился изучением зависимости температуры стеклования от состава и микроструктуры цепи и изучением энергетических характеристик поверхности тонких пленок.

Вторая часть работы посвящена получению амфифильных сополимеров на основе стирола и акриловой кислоты разными способами. Автор применил для этого несколько

разных подходов. Вначале по аналогии с предыдущей системой, заменив н-бутилакрилат на трет-бутилакрилат, автор синтезировал сополимеры со стиролом, которые после исчерпывающего кислотного гидролиза были конвертированы в амфифильные сополимеры стирола и акриловой кислоты. Были подробно изучены молекулярно-массовые характеристики образующихся сополимеров, их состав и положение в цепи тритиокарбонатного фрагмента. Естественно, что закономерности сополимеризации этой пары особо не отличались от предыдущей. А затем автор переходит к сополимеризации стирола и акриловой кислоты и проводит ее не только в массе, но и в растворе ДМФА, причем в последнем случае не только в присутствии низкомолекулярного тритиокарбоната, но и с участием олигомерной ПАК, содержащей тритиокарбонатную группу. Результаты, полученные в этой части работы очень интересные. При радикальной сополимеризации гидрофобного и гидрофильного мономера активность мономеров может изменяться в зависимости от условий синтеза (природы растворителя и концентрации инициатора, последний задает длину полимерной цепи, а этот момент тоже может иметь значение). Оказалось, что в ОПЦ-сополимеризации все эти эффекты влияния реакционной среды на активность мономера сохраняются, но при этом "живой" механизм позволяет получать композиционно-однородные сополимеры, косвенно на это указывают следующие факторы – линейный рост среднечисленной молекулярной массы с конверсией и узкое ММР продуктов сополимеризации. Конечно, хотелось бы увидеть и прямое доказательство – результаты турбидиметрии, но и косвенные вполне удовлетворительны. Эти результаты показывают, что структурой сополимеров стирола и акриловой кислоты (при заданном составе) можно управлять, варьируя условия синтеза – меняя природу растворителя, заменяя низкомолекулярный ОПЦ-агент гидрофильным полимерным или используя трет-бутилакрилат. В этом же разделе автор показал, как можно получать узкодисперсные тройные сополимеры разной структуры. То есть были использованы все синтетические возможности, развитые в первой и второй части.

Результаты исследования водных растворов сополимеров стирола и акриловой кислоты любопытны тем, как автор решал проблему понижения устойчивости агрегатов путем введения в макромолекулу звеньев гибкого мономера – н-бутилакрилата. Оказалось, что только в том случае, когда полученный продукт имеет блок-статистическое или блок-градиентное строение в растворе наряду с агрегатами сосуществуют индивидуальные макромолекулы, и эти сополимеры проявляют поверхностную активность на границе вода – воздух, а в случае блочного строения сополимера – агрегаты не теряют своей устойчивости.

Третья часть посвящена гомо- и сополимеризации винилацетата по механизму ОПЦ. Надо отметить, что винилацетат – весьма капризный мономер для контролируемой полимеризации. В процессах с обратимым обрывом цепи или переносом атома это связано с высокой стабильностью концевой связи между мономерным звеном и лабильной группой, в процессах ОПЦ – зачастую с высокой стабильностью радикальных интермедиатов или низкой скоростью реиницирования. Поэтому задача вовлечения этого мономера в "живой" процесс актуальна. На первом этапе автор исследовал ОПЦ-гомополимеризацию винилацетата. Нельзя не отметить тщательность и скрупулезность в исследовании кинетики и механизма этого процесса, в результате чего удалось понять причины нарушения ОПЦ-механизма и определять условия, при которых можно получить узкодисперсный поливинилацетат с молекулярной массой до 40 кДа. Понятно, что при проведении ОПЦ-сополимеризации винилацетата с другими мономерами те проблемы,

которые характерны для его гомополимеризации, сохраняются, и важной задачей становится сведение их к минимуму. Оказалось, что величина разницы в активности со вторым мономером является ключевой с точки зрения доведения процесса до глубоких конверсий с сохранением "живого" механизма. Автор использовал в работе стирол и бутилакрилат. Стирол на три порядка активнее винилацетата, и после его исчерпания протекает гомополимеризация винилацетата, в результате процесс быстро затухает за счет гибели интермедиатов. При замене стирола на бутилакрилат различие в активностях мономеров уменьшается, и удается найти условия, в которых сополимеризация проходит до высоких конверсий и образуется узкодисперсный сополимер. Автор не ограничился синтезом и изучением закономерностей формирования сополимеров, им была проделана большая работа по исследованию щелочного гидролиза полученных сополимеров с целью получения амфифильных сополимеров.

В целом впечатление от работы Юлусова В.В. весьма положительное. Тем не менее, по работе можно сделать несколько замечаний.

1. Общее структурное замечание можно сформулировать следующим образом. В работе исследована сополимеризация нескольких мономерных систем, однако, четкого обоснования выбора мономерных пар, последовательности изложения материала и выбора изучаемых характеристик и свойств получаемых сополимеров различного строения в диссертации я не увидел (см., например, стр. 5);
2. Литературный обзор диссертации слишком краток – 14 стр., из которых только 7 страница посвящена непосредственно теме работы, хотя количество ссылок на литературные источники достаточно велико (197).
3. Вызывает вопросы раздел 3.1.2, в части исследования поверхностной энергии пленок сополимеров стирола с БА различного строения. На мой взгляд, данные измерения краевых углов смачивания следовало дополнить данными, полученными другими независимыми методами (ЭСХА, АСМ), т.к. угол смачивания зависит не только от химического строения макромолекул, но и от морфологии и шероховатости поверхности пленки;
4. При исследовании поведения амфифильных сополимеров (раздел 3.2.4) автор делает весьма парадоксальный вывод об отсутствии их поверхностной активности на границе вода-воздух при наличии таковой на границе водный раствор-органический растворитель. Если это не артефакт, то следовало бы обсудить это необычное явление. Не понятны данные рис. 3.31, на основании которых автор делает вывод о различной поверхностной активности блок-градиентного и блок-статистического сополимеров Ст-АК. При различной поверхностной активности должны различаться наклоны кривых  $\square-\ln C$ , а не экстраполируемые величины;
5. В тексте (в особенности, в автореферате) есть стилистические погрешности (см., например, первый абзац на стр. 4 Автореферата).

Сделанные замечания не нарушают положительного впечатления о диссертации Юлусова В.В., являющейся законченным исследованием и выполненном на высоком научном уровне. Впечатляет объем исследованных мономерных пар – их семь, и для каждой были установлены свои закономерности, определены условия получения узкодисперсных сополимеров той или иной структуры. Полученные результаты достоверны и вносят существенный вклад в область радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, способствуя расширению и углублению знаний об ее

основных закономерностях. Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, неоднократно докладывались на российских и международных научных конференциях. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

По актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости диссертационная работа Юлусова В.В. соответствует требованиям п.9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. Результаты работы соответствуют паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, химические науки по областям исследования: п. 2 в части "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", а сам Юлусов В.В. несомненно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки.

Профессор, доктор химических наук  
Московского государственного университета  
тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

В.П. Zubov

Подпись д.х.н., проф. В.П. Зубова  
удостоверяю

Подпись *В. П. Зубова*  
УДОСТОВЕРЯЮ  
Ученый секретарь  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
*Ю. А. Еринова*

+7(495)9368863  
zubov@ibch.ru  
Московский государственный университет  
тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова  
119571 Москва, пр. Вернадского, 86