

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ВИШНЕВЕЦКОГО ДМИТРИЯ ВИКТОРОВИЧА «Мультиблок-сополимеры: синтез в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи и свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

В последние годы активно развивается область химии полимеров, связанная с контролируемым синтезом блок-сополимеров разной архитектуры. Незатухающий интерес к этим объектам неудивителен, поскольку блок-сополимеры сочетают в себе свойства несовместимых компонентов разной химической природы, а современные методы полимерной химии позволяют сочетать в одной макромолекуле блоки полимеров, образующихся по разным механизмам полимеризации или даже поликонденсации. Важнейшей чертой блок-сополимеров, которая определяет весь комплекс их уникальных характеристик, является способность химически и термодинамически разнородных блоков к пространственному разделению – микрофазовому разделению, что позволяет сочетать в одном материале свойства индивидуальных компонентов.

В настоящее время активный вклад в направленный синтез макромолекул заданной архитектуры вносит псевдоживая или контролируемая радикальная полимеризация, позволяющая заменить квадратичный обрыв радикалов роста их обратимыми реакциями обрыва или передачи цепи со специально вводимыми добавками, что приводит к “оживлению” радикалов роста в ходе полимеризации. К практически важным видам псевдоживой радикальной полимеризации относятся полимеризация в присутствии инициаторов, полимеризация по механизму обратимого ингибирования в присутствии стабильных радикалов, полимеризация с обратимым переносом атома (ATRP), с вырожденной передачей цепи (под действием алкилгалогенидов или соединений теллура, сурьмы и др.) и полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (RAFT или ОПЦ-полимеризация).

В работе Вишневецкого Д.В. используется последний вариант, который в России наиболее активно развивается на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, причем рецензируемая работа является развитием работ, ведущихся в лаборатории полимеризационных процессов. Работа Вишневецкого Д.В. посвящена проблеме образования мультиблок-сополимеров с использованием этого метода. Интерес к мультиблок-сополимерам связан с попытками ответить на важный вопрос, появляются ли у этих материалов новые свойства,

оправдывающие их более сложный синтез по сравнению с ди- и триблок-сополимерами той же химической природы.

С момента открытия метода ОПЦ-полимеризации в 1998 г. был накоплен большой объем экспериментальных данных о синтетических возможностях этого процесса и свойствах полученных продуктов применительно к синтезу ди- и триблок-сополимерам. Поэтому возникает закономерный вопрос о возможностях этого метода для синтеза мультимодальных сополимеров и о том, какие свойства приобретут такие системы. Тем более, что ОПЦ-полимеризация позволяет вовлечь в псевдоживой процесс практически все мономеры, полимеризуемые по радикальному механизму.

В основном исследования возможностей макромолекулярного дизайна в ОПЦ-блок-сополимеризации и исследование свойств полученных продуктов связаны, как уже говорилось, чаще всего с ди- и триблок-сополимерами. Работ, посвященных исследованию закономерностей образования и свойств блок-сополимеров с числом блоков более чем три очень мало и в основном в них описывается лишь синтез таких структур из двух компонентов (мономеров), но о свойствах практически ничего не говорится. Поэтому актуальность и своевременность данной работы обусловлены тем, что в ней впервые показана возможность синтеза трехкомпонентных амфифильных пентаблок-сополимеров на основе виниловых мономеров и обнаружено их необычное поведение в разбавленных растворах неселективных растворителей, что отличает их от поведения похожих ди- и триблок-сополимеров.

В рецензируемой работе в качестве ОПЦ-агентов были использованы как монофункциональные дитиобензоаты и несимметричные тритиокарбонаты, так и симметричные бифункциональные тритиокарбонаты. В случае монофункциональных ОПЦ-агентов механизм образования макромолекул блок-сополимеров очевиден – мономер внедряется между концевым звеном полимерного заместителя и тиокарбонильной группой. Для симметричных тритиокарбонатов, на первый взгляд, вроде бы тоже все ясно, и рост цепи должен идти в два конца относительно тритиокарбонатной группы. Однако, насколько он будет симметричен, т.е. насколько близкими по длине будут полимерными заместителями, и важно ли это? Можно ли управлять этим процессом? Именно на эти вопросы и отвечал в своей работе автор. С точки зрения синтеза блок-сополимеров это знание необходимо. Если рост цепи идет в два конца, то на второй стадии блок-сополимеризации образуется триблок-сополимер, но если в один, то диблок-сополимер. Если это триблок-сополимер, то насколько симметрична образующаяся структура и есть ли какая специфика в их свойствах? Таким образом, применение симметричных тритиокарбонатов позволило рутинную работу по поиску условий

контролируемого синтеза мультиблок-сополимеров дополнить важной информацией о строении образующихся продуктов, которое, как оказалось, зависит от природы вводимого в блок-сополимеризацию мономера, но также и от природы взятого ОПЦ-агента.

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

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

В литературном обзоре Вишневецкий Д.В. в соответствии с поставленной целью проанализировал публикации, посвященные синтезу различных блок-сополимеров методами живой ионной и контролируемой радикальной полимеризации. Для каждого метода дается довольно подробное описание его сути и описываются успехи в синтезе различных блок-сополимеров, анализируются его недостатки. Упор сделан на описание возможностей получения блок-сополимеров методом ОПЦ-полимеризации, на конкретных примерах показано ее превосходство по сравнению с другими методами контролируемых радикальных процессов. Однако немалое внимание уделено и информации о синтезе мультиблок-сополимеров, подчеркнута в ряде случаев их несомненное превосходство в свойствах по сравнению со свойствами ди- и триблок-сополимеров. Приводится и необычная информация о поведении блок-сополимеров в разбавленных растворах неселективных растворителей. Виден творческий подход самого автора в написании данной главы. Таким образом, автору удалось 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 16 различных полимерных ОПЦ-агентов и по крайней мере, 32 блок-сополимера различной микроструктуры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками на основе стирола, н-бутилакрилата 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 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 обсуждается влияние природы мономера и уходящей группы в симметричном тритиокарбонате на положение тритиокарбонатной группы в полимерных цепочках. Во второй – закономерности образования блок-сополимеров с разным числом и последовательностью блоков на основе стирола, н-бутилакрилата и трет-бутилакрилата (прекурсора акриловой кислоты). И наконец в третьей части обсуждаются некоторые свойства полученных мультиблок-сополимеров в массе и растворе и проводится сравнение их свойств со свойствами аналогичных по химической природе ди- и триблок-сополимеров. По своей структуре и идее, эти части абсолютно самостоятельны, при этом есть четкая логика при переходе от первой части к последующим.

В первой части работы автор, используя разработанную в лаборатории методику определения положения в цепи тритиокарбонатного фрагмента, проводит систематическое исследование влияния химической природы как мономера, так и низкомолекулярного ОПЦ-агента на микроструктуру образующихся полимерных цепей. При этом сначала экспериментально доказывается применимость разработанного метода к данным системам. Далее подробно анализируются полученные данные для всех гомополимеров. После этого, автор показывает, как можно управлять положением тритиокарбонатного фрагмента, изучив возможность смещения равновесия в сторону симметричного роста полимерных цепей. Наконец, проанализировав экспериментальные данные, автор проводит теоретическое моделирование данного процесса и полученные данные сопоставляет с наблюдаемыми в эксперименте. Здесь надо сказать, что теория, в целом, неплохо отражает эксперимент, однако есть и расхождения, связанные, вероятно, с очевидной отдаленностью модельной системы от реальной, невозможностью учета всех факторов, влияющих на данный процесс в модельной системе.

Вторая часть работы посвящена получению гидрофобных и амфифильных мультиблок-сополимеров. Здесь автор последовательно исследует влияние ОПЦ-агентов на молекулярно-массовые характеристики каждого продукта блок-сополимеризации, начиная от монофункционального дитиобензоата и несимметричного тритиокарбоната до симметричного бифункционального тритиокарбоната. Автор показывает, что симметричный тритиокарбонат наиболее предпочтителен в синтезе мультиблок-сополимеров. Были подробно исследованы молекулярно-массовые характеристики двухкомпонентных мультиблок-сополимеров стирола и н-бутилакрилата, триблок-сополимеров стирола и трет-бутилакрилата, н-бутилакрилата и трет-бутилакрилата и

наконец, трехкомпонентных пентаблок-сополимеров стирола, н-бутилакрилата и трет-бутилакрилата. Определено положение в цепи тритиокарбонатного фрагмента для всех структур. Показано, что исследованные закономерности в изучении микроструктуры цепей для гомополимеров закладывают основу для управления положением тритиокарбонатного фрагмента при переходе к блок-сополимерам. Блок-сополимеры, содержащие блок поли(трет-бутилакрилата), были подвергнуты исчерпывающему кислотному гидролизу, что позволило получить набор амфифильных блок-сополимеров разного состава и строения. Автор определил состав и чистоту полученных продуктов.

Третья часть работы посвящена изучению свойств полученных блок-сополимеров. Известно, что важным свойством блок-сополимеров является микросегрегация. Поэтому в данном случае довольно интересно было узнать, как будут себя вести мультиблок-сополимеры по сравнению с их низшими собратьями, и как будет влиять микроструктура и последовательность их соединения, а также состав на конечные свойства.

В начале, на примере блок-сополимеров на основе стирола и н-бутилакрилата автор показывает, что все блок-сополимеры, содержащие от двух до семи блоков, характеризуются только одной температурой стеклования, которая зависит от состава блок-сополимера. Это необычный факт, так как известно, что данные блоки термодинамически несовместимы. Далее проводятся исследования, связанные с возможностью использования блок-сополимеров стирола и н-бутилакрилата, полученных на симметричном тритиокарбонате, в качестве компатибилизаторов смесей гомополимеров. Оказалось, что область растворения в системе триблок-сополимер – полистирол существенно шире, чем для гомополимеров стирола и н-бутилакрилата, что хорошо видно из фазовых диаграмм систем.

Далее проводятся исследования термостойкости триблок-сополимеров стирола и н-бутилакрилата, полученных на симметричном тритиокарбонате. По уже проработанной схеме, т.е. сначала на примере гомополимеров, устанавливается положение тритиокарбонатного фрагмента в цепи, и далее исследуются ГПХ продуктов после прогрева при разных температурах. Доказательство стабильности полимера проверяется реакцией пост-полимеризации продуктов после прогрева. Далее аналогичные манипуляции проводятся для триблок-сополимеров, в которых тритиокарбонатный фрагмент соединен либо со стиролом, либо с н-бутилакрилатом. Оказывается, что результаты для гомополимеров справедливы и в случае блок-сополимеров.

Для двухкомпонентных и трехкомпонентных амфифильных блок-сополимеров стирола, н-бутилакрилата и акриловой кислоты показано наличие двух температур

стеклования. Следует отметить, что полученные данные хорошо коррелируют с составом блок-сополимеров.

Наконец, автор проводит изучение поведения всех полученных систем в неселективных растворителях. Начиная с гомополимеров, методом динамического светорассеяния показано, что в разбавленном растворе ДМФА они не образуют агрегаты или ассоциаты. При переходе к двухкомпонентным блок-сополимерам стирола и н-бутилакрилата, стирола и акриловой кислоты, н-бутилакрилата и акриловой кислоты, наблюдается аналогичная картина, как и для гомополимеров. Вообще говоря, полученные данные вполне очевидны и согласуются с литературными данными. Известно, что в неселективном (хорошем) растворителе самоорганизация блок-сополимеров не происходит; исключения составляют блок-сополимеры на основе полиэтиленгликоля и полиакрилатов. Поэтому для конструирования различных структур в основном мицеллярного характера обычно берут селективные растворители. Однако при переходе к трехкомпонентным амфифильным мультиблок-сополимерам стирола, н-бутилакрилата и акриловой кислоты неожиданно выясняется, что в системе появляются образования с размерами на два порядка большими размеров индивидуальных макромолекул. При этом интересно, что в данной системе есть некое равновесие между индивидуальными клубками и агрегатами, что следует из наличия на кривых рассеяния двух индивидуальных пиков. Автор, варьируя разные параметры, доказывает, что это действительно стабильные образования. Выясняется, что изменение температуры не меняет общей картины. Не меняет ее и различный состав и микроструктура блок-сополимеров. А вот дальше, автор находит условия, в которых удается подавить процесс агрегации, т.е. убрать пик больших размеров. Такая картина наблюдается при замене полярного блока полиакриловой кислоты на поли(трет-бутилакрилат) или добавление низкомолекулярной соли.

В целом, впечатление от работы Вишневецкого Д.В. очень благоприятное. Тем не менее, по работе можно сделать несколько замечаний.

1. Общее замечание по работе можно сформулировать следующим образом. Автор прекрасно справился с поставленной задачей синтеза узкодисперсных мультиблочных сополимеров (вплоть до гептаблочных), оценил их некоторые свойства в блоке и в растворах. Однако далее, к сожалению, не последовало обсуждения вопроса о том, что дает увеличение числа блоков той же длины в макромолекуле и какое число блоков является оптимальным для реализации наилучших свойств материала, хотя такое обсуждение, несомненно, украсило бы работу.

2. При обсуждении свойств и фазового состояния блок-сополимеров автор не сопоставляет длины блоков с величинами сегментов Куна этих полимеров, хотя эти данные хорошо известны.

3. Результаты калориметрических исследований по определению температур стеклования в синтезированных блок-сополимерах, на мой взгляд, не очень однозначны. Если представленная на рис. 3.22 кривая ДСК убедительно указывает на наличие одной температуры стеклования, то из данных, представленных на рис. 3.30а и 3.31а и 3.31б наличие двух температур стеклования не выглядит столь однозначным. Во всяком случае следовало бы отметить размытость переходов и невысокую долю вещества, участвующего в них.

4. Методом динамического светорассеяния автор фиксирует наличие ассоциатов в растворах некоторых блок-сополимеров. Однако их природа, морфология, равновесный характер остались неисследованными. Неясно также, почему эти ассоциаты не проявляются на кривых ГПХ?

5. При исследовании блок-сополимеров стирола и н-бутилакрилата в качестве компатибилизаторов смесей гомополимеров автор использовал ди- и триблок-сополимеры, но не тетра-, пента- и гептаблок-сополимеры, хотя он их успешно синтезировал и охарактеризовал. Более того, можно было бы посмотреть совместимость триблок-сополимера со смесью гомополимеров стирола и н-бутилакрилата, что отразило бы реальную картину.

Сделанные замечания не нарушают положительного впечатления о диссертации Вишневецкого Д.В., являющейся законченным исследованием и выполненной на высоком научном уровне. Полученные результаты достоверны и вносят существенный вклад в область контролируемой радикальной полимеризации, 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 Вишневецкого Д.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 Вишневецкий Д.В. несомненно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки.

доктор химических наук  
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)  
профессор, заслуженный деятель  
науки Российской Федерации



Зубов Виталий Павлович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники” (МИРЭА, МГУПИ)

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений

119454, г. Москва, пр. Вернадского, 78

+7(495)2460555 доб. 8-63, +7(903)2524792

zubov@ibch.ru