

## ОТЗЫВ

Оппонента д.х.н. профессора А.Н. Зеленецкого на диссертацию Дятлова В. А. на тему «Акрилимидобразующие полимеры: синтез, свойства и применение», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Интерес к алифатическим полиимидам в мировом научном сообществе не ослабевает уже не первое десятилетие. Он связан с поиском альтернативы ароматическим полиимидам, синтез и переработка которых сопряжены с хорошо известными трудностями, главными из которых являются высокая стоимость мономеров и необходимость использования токсичных апротонных и агрессивных кислотных растворителей. Как отмечено в названии работы, проблема, решению которой посвящена диссертация В.А.Дятлова, заключается в разработке способов синтеза, переработки и поиске новых областей применения алифатических полиимидов. Актуальность выбранного научного направления не вызывает сомнений.

Как ароматические полиимиды, так и их алифатические аналоги получают имидизацией полиакрилимидобразующих полимеров предшественников, поэтому конкретной целью автора явилось выявление основных закономерностей синтеза сополимеров предшественников и их последующей термической имидизации.

В промышленности полиакрилимиды используются в нескольких областях. Самым известным продуктом остаются полиакрилимидные пеноматериалы для аэрокосмической промышленности. Существующий способ их синтеза основан на крайне дорогой и трудоемкой «технологии органического стекла», разработанной более полувека назад, являющейся вариантом блочной полимеризации акрилатов. Способ двухстадийный, он предусматривает радикальную сополимеризацию мономеров в блоке с образованием пенообразующей заготовки, затем ее вспенивают с одновременной имидизацией при термолизе. Автор ставит перед собой задачу разработать основы альтернативной высокопроизводительной

технологии, предусматривающей синтез имидизующихся сополимеров и их переработку в пеноматериал с использованием современных высокопроизводительных способов. Это потребовало решить множество частных задач.

К ним следует отнести:

- установление закономерностей сополимеризации акрилонитрила с метакриловой кислотой в различных гомогенных и гетерогенных системах с целью получения неимидизованных сополимеров со статистическим распределением звеньев;
- разработку способа синтеза имидизующихся сополимеров контролируемым щелочным гидролизом полиакрилонитрила и полиакрилимиды, которая потребовала изучения кинетических закономерностей гидролиза основаниями разной силы;
- оптимизацию условий имидизации сополимеров по температуре в зависимости от состава имидизующихся сополимеров применительно к конкретным задачам переработки в пенообразующие заготовки и последующего вспенивания;
- разработку прогностических методов расчета предельной степени имидизации, а так же изучения динамики процесса имидизации при различных температурах с учетом состава и характера распределения функциональных групп в вдоль цепи сополимеров;
- выявления особенностей биodeградации полиакрилимидных полимерных имплантатов в условиях *in vitro* и *in vivo* и разработки методов контроля скорости биodeградации, кальцификации и защиты от бактериальной инфекции.

Все это было успешно выполнено автором. При решении вышеуказанных задач автором использованы новые подходы и получены оригинальные результаты, составляющие научную новизну диссертационного исследования. В первую очередь к таким результатам

следует отнести установленную автором возможность использования двухфазных систем на основе водных растворов полимеров в качестве сред для анионной и радикальной сополимеризации акриловых мономеров. Результаты этого исследования позволили автору найти условия, позволяющие реализовать основные режимы сополимеризации, и синтезировать сополимеры желаемого химического строения, включая блочные и полностью статистические. Кроме того, эти исследования послужили основой для разработки оригинального способа получения воднонаполненных нанокапсул.

Существенная часть работы посвящена разработке способов синтеза новых мономеров для имидизующихся гомо и сополимеров. Разработан новый способ синтеза хлорангидрида 2-цианакриловой кислоты и с его помощью синтезировано впервые более двух десятков новых акриловых мономеров, включая поверхностно-активные 2-цианакриловые эфиры и аддукты по двойной связи. Многие из полученных соединений смело можно отнести к первым представителям классов соединений. Например, фторсодержащие бис цианакрилаты, фторированные ароматические и неионные поверхностно активные эфиры 2-цианакриловой кислоты. На их основе получены оригинальные полые, частично-сшитые нанокапсулы мицеллярного типа диаметром 20-100 нм.

Автором синтезированы и полностью охарактеризованы четыре типа полиакрилимидобразующих сополимеров, включая сополимеры 2-цианакриловой кислоты и ее эфиров.

Безусловно, оригинальной следует признать часть работы, посвященную разработке концепции создания полиакрилимидного костнозамещающего пеноматериала. Автор неоднократно указывает в работе, что создание резорбируемого костнозамещающего материала с использованием только одного полимера вряд ли возможно. Поэтому полиакрилимидный пеноматериал использован только в качестве основы. Костнозамещающий композит содержит много дополнительных



компонентов, включая полисахариды, цианакрилатные капсулы и коллаген. Автор предлагает концепцию активного имплантата, выделяющего в кровь два лекарственных вещества независимо, каждое со своей скоростью. Эффективность предложенной концепции доказана как в экспериментах *in vitro* так и на разнообразных клеточных моделях, а также в опытах *in vivo*.

В целом работа явным образом ориентирована на практические аспекты и на применение полиакрилимидов. Это наложило отпечаток даже на те главы, в которых автор касается кинетических особенностей гидролиза полиакриламида и полиакрилонитрила, а также особенностей имидизации полиакрилимидобразующих сополимеров. Эти исследования проводились автором только в объеме, минимально необходимом для прикладных целей. То же касается и главы, посвященной синтезу сополимеров акрилонитрила с метакриловой кислотой. Например, автор не удосужился определить константы относительной активности мономеров в сополимеризации, которой посвящена весьма немаленькая глава. С практической точки зрения в них мало пользы, учитывая гетерогенный характер сополимеризации в водной среде. Растущие макрорадикалы локализованы внутри набухших клубков, и реакция находится под диффузионным контролем. Вероятно, автор руководствовался практической применимостью такого исследования или просто экономил объем диссертационного исследования. То же самое касается исследования фракционной неоднородности методом ГПХ. Автор лишь на качественном уровне показал наличие такой однородности и использовал весьма неординарные методы ГПХ с двойным детектированием только для поиска условий синтеза фракционно-однородных сополимеров, однако автор полностью игнорировал возможность количественной оценки такой неоднородности. Удобного быстрого метода для акрилатов нет в настоящее время, и его разработка была бы значительным шагом вперед.

Практическая значимость работы заключается в первую очередь в разработке автором основ способа получения пенообразующих композиций перерабатываемых в полиакрилимидные пены с использованием

высокопроизводительных методов прессования и экструзии, а также в получении пеноматериалов плотностью от 20 до 200 кг/м<sup>3</sup> и прочностью на сжатие даже несколько превосходящей пены Rohacell.

Вторым важным аспектом является предложенный автором способ сополимеризации в двухфазных водных средах. Кроме того, безусловно, практически значимым является предложенная автором концепция создания биорезорбируемых полиакрилимидных костнозамещающих материалов с независимым разноскоростным выделением лекарственных средств в кровотоки, и, несомненно, новым и практически важным являются способы получения воднонаполненных нанокапсул, как мицеллярного типа, так и с обычной протяженной стенкой.

В своей работе автор широко применяет современные физические методы исследования полимеров, включая спектральные методы ИК, УФ, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии, которые использованы автором как для изучения химического строения синтезируемых мономеров и сополимеров, так и для целей количественного анализа. Кроме того, автор часто использует метод ГПХ для определения молекулярно-массовых характеристик сополимеров и качественного анализа их фракционной и конверсионной неоднородности.

К недостаткам диссертации следует отнести в первую очередь плохую структурированность работы. Главы, относящиеся к синтезу полимеров и мономеров, перемешаны с главами, посвященными исследованиям продуктов имидизации полимеров предшественников. Оглавление содержит большое количество подглавок, в которых легко запутаться.

Проведенные кинетические исследования, которые автор называет динамикой реакций, описаны недостаточно тщательно и хотя выводы не вызывают сомнений, однако было бы оправданным указать энергии активации реакций, как это следует из общепринятых правил описания кинетических параметров.

Напротив глава, содержащая условия проведения экспериментов излишне подробно, и хотя описания экспериментов сделаны весьма тщательно, излишняя детализация перегружает диссертацию, которая становится похожей на отчет о работе проделанной за всю жизнь.

В целом диссертация оформлена небрежно. В частности она содержит большое количество ошибок в реакционных схемах, что затрудняет восприятие изложенного материала.

Однако, несмотря на указанные недостатки, диссертация в целом производит хорошее впечатление, содержит большой объем экспериментального материала и логически является завершенным исследованием. В целом полученные автором результаты надежно подтверждены всеми необходимыми современными методами исследования полимеров, выводы обоснованы и не вызывают сомнений, а диссертационную работу В.А.Дятлова следует отнести к глубоким научным исследованиям, и хотя в ней нет перфекционализма, зато по масштабу решаемых проблем, актуальности, практической значимости, научной глубине, оригинальности концепций и подходов, использованных автором, соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, в части синтеза и исследования полимеров и мономеров, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Доктор химических наук

Профессор А.Н.Зеленецкий

Подпись заверяю

Ученый секретарь ИСПМ

Т.В.Попова

