

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН

Института нефтехимического синтеза

им. А. В. Топчиева РАН

академик



С. Н. Хаджиев

2015 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

о диссертационной работе Дятлова Валерия Александровича

«Акрилимидобразующие полимеры: синтез, свойства и применение», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация В.А.Дятлова посвящена изучению реакций синтеза и химических превращений алифатических полиимидов, получаемых имидизацией акриловых полимеров, а также поиску эффективных методов их практического использования в качестве высокотехнологичных конструкционных материалов и инновационных материалов медико-биологического назначения. Подобно хорошо изученным ароматическим полиимидам, их алифатические аналоги относятся к классу полимеров с комплексом специальных свойств. Основной областью их применения до настоящего времени остается гражданское самолетостроение. Так, полиакрилимидные пены Rohacell – крупнотоннажный продукт, используемый большинством авиастроительных компаний, однако технология их синтеза сополимеризацией смеси акрилонитрила с метакриловой кислотой в блоке с последующим вспениванием при термоллизе крайне трудоемка. Поэтому разработка новых подходов к синтезу полиакрилимидобразующих сополимеров, решение проблемы их перерабатываемости и поиск новых областей применения изделий из них видится весьма актуальной и интересной задачей как с практической точки зрения, так и для химии высокомолекулярных соединений.

С этой целью автором систематизированы известные подходы к синтезу полиакрилатов путем полимеризации мономеров и с помощью полимераналогичных превращений гомополимеров акрилонитрила и акриламида, а также к их последующему превращению в полиакрилимиды. В ряде случаев установлены новые закономерности, относящиеся к условиям протекания реакций и строению цепей ее продуктов, и предложены оригинальные решения, направленные на оптимизацию методов получения

целевых полимеров. Такой подход, вполне отвечающий задачам современного материаловедения, позволил автору успешно решить стоявшие перед ним задачи.

Диссертация написана живым, доступным языком и аккуратно оформлена. Работа изложена на 496 страницах, содержит 176 рисунков и 56 таблиц. Текст состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 375 наименований, и приложения, содержащего протокол биологических испытаний некоторых из синтезированных в работе материалов.

Во введении автор обозначает место алифатических полиакрилимидов на карте современного полимерного материаловедения. Перечислены три основные области их применения: высокотехнологичные пеноматериалы для авиационной промышленности и спорта, термостойкие материалы для оптоэлектроники, носители лекарственных средств и тканезамещающие биоразлагаемые материалы для медицины. Отмечается, что развитие новых технологий требует предварительных поисковых исследований в области химии высокомолекулярных соединений. В рамках данной работы изучены четыре типа сополимеров, различающихся по химическому строению и, как следствие, по механизму и температуре имидизации. Общая цель работы включала в себя установление закономерностей синтеза этих сополимеров как из мономерных соединений, так и путем химических превращений гомополимеров, выявление взаимосвязи между условиями протекания термической имидизации и распределением функциональных групп вдоль полимерной цепи, а также поиск новых областей применения получаемых полиакрилимидов, в частности, в высокотехнологичных материалах медико-биологического назначения. Автор четко формулирует конкретные задачи, решение которых необходимо для достижения указанной цели. Во введении ясно описана научная новизна и практическая значимость работы.

Литературный обзор занимает примерно 100 страниц и начинается с краткого экскурса в историю использования полиакрилимидов. Затем перечислены и кратко охарактеризованы известные реакции имидизации. Последующие два раздела обзора содержат описание практических применений полиакрилимидов в оптических материалах и конструкционных материалах. Автор анализирует достижения отечественной и зарубежной промышленности и проблемы существующих технологий, обусловленные как химизмом того или иного процесса, так и нормативными ограничениями со стороны, например, пожаробезопасности. Далее автор рассматривает известные подходы к синтезу полиакрилимидов, уделяя наибольшее внимание процессам щелочного гидролиза полиакрилонитрила и полиакриламида и возможностью протекания имидизации уже на

этом этапе. Также достаточно подробно рассмотрены особенности строения продукта сополимеризации акрилонитрила и метакриловой кислоты, связанные с заметной разницей в реакционной способности этих мономеров. Перспективы преодоления технологических трудностей, характерных для блочного и растворного процессов, автор связывает с использованием двухфазных водных сред с контролируемой концентрацией сомономеров в каждой из них. Отдельный раздел литературного обзора посвящен описанию связи между свойствами пенопластов и характеристиками пенообразующих композиций на основе полиакрилимидов, а также возможностям регулировки этих характеристик с помощью химически активных, нуклеирующих и пластифицирующих добавок, механической и термической обработки. Автор видит возможность контроля над степенью имидизации при использовании полимеров на основе 2-цианакрилатов, содержащих способные к имидизации нитрильную и карбоксильную группы у одного углеродного атома. Такие полимеры имеют широкие перспективы использования в медицине в связи с их биосовместимостью, инертностью и способностью к медленному замещению тканями организма. Вместе с тем, отмечается, что с фундаментальной точки зрения цианакрилаты и особенности их имидизации изучены недостаточно. В целом можно заключить, что акцент на практическом использовании целевых продуктов существенно помогает автору обосновать выбор объектов и методов исследования и сформулировать его задачи.

Центральной частью диссертации является раздел «результаты и их обсуждение», состоящий из девяти подразделов. Последовательность изложения в целом соответствует структуре литературного обзора. Среди полученных автором оригинальных результатов стоит отметить следующие.

Сопоставлены закономерности синтеза полиакрилимидобразующих сополимеров сополимеризацией акрилонитрила с метакриловой кислотой с использованием основных известных режимов: растворного, осадительного и смешанного. Предложен и успешно апробирован новый способ сополимеризации с использованием двухфазных водных полимеризационных сред, позволяющий реализовать разные режимы процесса и получить сополимеры, полностью свободные от имидных фрагментов.

При исследовании щелочного гидролиза полиакрилонитрила и полиакриламида найдены практически полезные условия проведения реакции, позволяющие получить имидизующиеся двойные (акриловая кислота – акрилонитрил и акриловая кислота – акриламид) и тройные (акриловая кислота – акрилонитрил – акриламид) сополимеры заданного состава и строения цепи.

Разработан оригинальный подход к синтезу имидизующихся гомо- и сополимеров цианакрилатного типа, содержащих нитрильную и кислотную группы у одного углеродного

атома. Для решения этой задачи предложен и реализован новый способ синтеза 2-цианакриловой кислоты, ее хлорангидрида, получены новые цианакрилатные мономеры и полимеры на их основе. Приоритет автора закреплен в виде четырех международных патентов. В общей сложности автором синтезировано более двух десятков новых цианакриловых мономеров, включая аддукты по двойной связи, а также тиоловый и дитиоловый эфиры.

Автор уделил значительное внимание изучению химического строения синтезированных сополимеров методом ЯМР <sup>13</sup>C и исследованию их фракционной однородности методом ГПХ с двойным детектированием. Им предложен метод прогнозирования предельной степени имидизации на основе комбинации данных ИК- и ЯМР-спектроскопии. Это позволило определить основные температурно-временные условия и закономерности имидизации полиакрилимидобразующих сополимеров, которые затем автор использовал для оптимизации процессов переработки термореактопластов в полиакрилимидные пены. Найденные закономерности составляют основу для разработки высокопроизводительных способов получения пеноматериалов взамен существующей зарубежной технологии. Проведенные автором испытания прочностных свойств подтвердили эффективность предложенного подхода, позволяющего получать пены с прочностью выше, чем у «Rohacell» эквивалентной плотности.

Предложена концепция использования полиакрилимидных пен в качестве биорезорбируемых костнозамещающих материалов для восстановительной хирургии. Из списка публикаций автора следует, что он занимается проблемой получения полимеров медико-биологического назначения не первый десяток лет. Многолетние исследования со всей очевидностью продемонстрировали, что практически невозможно создать удачный тканезамещающий материал на основе одного, даже очень хорошего полимера. Автор использовал интересный и оригинальный подход к синтезу вспененного биологически активного полиакрилимидного композита, способного выделять в кровоток два лекарства (коллаген и инсулин) независимо друг от друга. Для этого автору пришлось проделать значительный объем исследований, включая синтез новых цианакрилатных мономеров и сополимеров. Особого внимания заслуживает разработанный и запатентованный автором универсальный способ синтеза инсулинсодержащих нанокапсул с использованием двухфазных сред, состоящих из несмешивающихся водных растворов полимеров.

Почти 100 страниц занимает раздел «Экспериментальная часть». В нем детально описаны характеристики исходных соединений, методики синтеза гомо- и сополимеров, их характеристики как стандартными методами вискозиметрии, ГПХ, термомеханического анализа, электронной и атомно-силовой микроскопии, так и требующими количественного

анализа данных методами ИК-Фурье спектроскопии, спектрофотометрии, ЯМР спектроскопии, титриметрии и др. Большая часть исследований выполнена автором самостоятельно, а остальные – учениками под его непосредственным руководством. Во многих случаях приведен статистический анализ данных, подтверждающий достоверность сделанных выводов. В заключение раздела подробно описаны приготовление и испытание полезных свойств (таких как прочность, пористость) материалов на основе полученных полимеров. В приложение вынесен подраздел, связанный с *in vitro* и *in vivo* испытаниями материалов биомедицинского назначения.

Диссертационная работа не лишена некоторых недостатков.

1. В разделе 2.2.2. (стр. 202-205) описывается синтез сополимеров акриламида с акриловой кислотой путем гомогенного щелочного гидролиза полиакриламида. И в этом разделе, и в литературном обзоре (стр. 67-70) цитируются работы, посвященные изучению механизма реакции. К сожалению, автор не упоминает исследований Саванта и Моравца (*Macromolecules*, 1984, v. 17, no. 11, p. 2427-2431) и отечественной школы Н.А. Платэ (*Macromolecules*, 1998, v. 31, no. 14, p. 4642-4644), разработавших оригинальную модель электростатического эффекта, на основе которой количественно описаны экспериментальные данные по кинетике гидролиза полиакриламида и строению цепи образующегося статистического сополимера акриламид-акриловая кислота.

2. В работе успешно решаются задачи рационального поиска и оптимизации разнообразных методик синтеза исходных, промежуточных и целевых высокомолекулярных соединений. При этом, естественно, возникает необходимость привлечь для интерпретации результатов синтеза собственные или литературные данные о механизме исследуемых реакций. В диссертации в ряде случаев соответствующее обсуждение изложено по меньшей мере неясно. Например, на стр. 188 автор отмечает, что гидролиз ПАН водным раствором NaOH хорошо изучен в работах школы Н.А.Платэ: «Реакция протекает через промежуточное образование амидина при этом образуется двойной сополимер акриламида с акриловой кислотой AA-AK, содержащий звенья в разном соотношении в зависимости от времени реакции. В дальнейшем нами был выделен и использован безнитрильный имидизуемый сополимер AA-AK с соотношением звеньев 1:2». При этом непонятно, наблюдал ли автор образование амидина и полисопряженных структур (а если нет, то с чем это связано). Отметим также, что в цитируемых работах школы Н.А. Платэ (ссылки 129-130) содержится информация о распределении звеньев AA и АК в цепи сополимера, что существенно для описания последующего процесса имидизации.

3. На стр. 244 приведена теоретическая формула для расчета предельно возможной степени имидизации сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты. При всей ее простоте

она является нетривиальной, и следовало бы привести ее вывод. Вместо этого автор ссылается на классическую работу Ито и Ямашиты (J. Polymer Sci. A. 1965. V.3. P.2165), в которой вообще не рассматривается имидизация, и на кандидатскую диссертацию своего ученика. Заметим, что нет этого вывода и в статье, где опубликованы полученные результаты (Дятлов В.А. и др. Высокомолек соед., Сер. Б, 2013. № 5, с. 562-567), на которую автор вообще почему-то не ссылается.

4. Развитый в диссертации оригинальный метод сополимеризации в двухфазных водных полимерных средах (раздел 2.1.4.) представляет безусловный интерес. Некоторые нетривиальные результаты тем не менее требуют обсуждения. Так, на стр. 160 читаем: «...при использовании двухфазных сред режим сополимеризации не зависит от конверсии и неизменен от начала до конца процесса. Форма кривых ММР гауссова, полидисперсность приближается к наиболее вероятной для статистического процесса и не меняется с конверсией. Соответственно отсутствует зависимость состава сополимера от молекулярной массы». Автор ограничивается этой констатацией без каких либо попыток объяснения.

5. Несколько неожиданно для докторской диссертации большое количество орфографических ошибок, которые, впрочем, не затрудняют восприятие текста.

Отмеченные выше недостатки не снижают общего положительного впечатления от рецензируемой диссертации, результаты которой имеют важное прикладное и фундаментальное значение и направлены на решение актуальных научных и практических проблем. Сделанные автором выводы представляются вполне убедительными, соответствуют уровню докторской диссертации и полностью отвечают ее целям и задачам.

Работа прошла апробацию на ряде конференций, включая международные (хотя и с большим перерывом с 1990 по 2011 гг.). Результаты опубликованы в виде 17 статей в журналах из списка ВАК и 13 авторских свидетельствах и патентах, что свидетельствует о балансе между фундаментальным и прикладным аспектами диссертации.

Научные результаты могут быть использованы при решении практических задач в области создания висотехнологичных конструкционных материалов, материалов для оптоэлектроники и биомедицины. Результаты представляют интерес для ведущих научно-исследовательских организаций и ВУЗов России (РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИНЭОС РАН, ВИАМ, МГУ им. М. В. Ломоносова, ОАО «Институт пластмасс им Г.С. Петрова», ЦИТО им. Н. Н. Приорова, НИИ ФХМ ФМБА России и др.).

Автореферат и публикации автора отражают основное содержание диссертации, в том числе научную новизну, практическую значимость и выводы.

Диссертация соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения в частях «4. Химические превращения полимеров –

внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов» и «9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

Можно заключить, что диссертационная работа Дятлова В. А. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой получены новые научные результаты, имеющие существенное значение для химии высокомолекулярных соединений, она выполнена на современном научном уровне и отвечает всем требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к докторским диссертациям в области химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Доклад Дятлова В.А. по материалам диссертационной работы был заслушан и обсужден на заседании коллоквиума лаборатории модификации полимеров им. Н.А. Платэ (№ 21) ИНХС РАН 25 мая 2015 г., протокол № 1.

Заведующий лабораторией модификации полимеров (№ 21)  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева  
Российской академии наук (ИНХС РАН)  
доктор физико-математических наук

Кудрявцев Ярослав Викторович  
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук.  
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29. Тел. (495) 955 42 01, факс (495) 633 85 20,  
e-mail: tips@ips.ac.ru

Подпись д. ф.-м. н. Я. В. Кудрявцева заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН

к.х.н.



Калашникова Ирина Сергеевна