

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ДЯТЛОВА ВАЛЕРИЯ АЛЕКСАНДРОВИЧА «Акрилимидообразующие полимеры: синтез, свойства и применение», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Алифатические акрилимидообразующие полимеры в настоящее время находят широкое применение в различных областях благодаря своему уникальному комплексу физико-химических свойств. Их можно использовать в качестве конструкционных пеноматериалов, материалов для оптоэлектроники, а также в биомедицинских целях.

Диссертационная работа Дятлова В.А. фактически подводит итоги почти тридцатилетних исследований автора в области получения акрилимидообразующих полимеров, а главное – создания на их основе полиакрилимидных конструкционных пеноматериалов и тканезамещающих материалов.

Актуальность работы на момент ее постановки не вызывала никаких сомнений. Действительно, в 1990-х – начале 2000-х г.г. еще не были установлены основные закономерности образования алифатических полиимидов из (мет)акриловых сополимеров, не был разработан эффективный подход к синтезу цианакриловых мономеров, не были описаны процессы полимеризации в двухфазных системах с использованием водных растворов термодинамически несовместимых полимеров, а проблемы практического получения из частично имидизованных поли(мет)акриловых полимеров пеноматериалов с заданными характеристиками еще не были решены.

Разработанные автором режимы переработки пенообразующих композиций на основе термореактивных акрилимидообразующих сополимеров позволили получить пеноматериалы, обладающие существенно улучшенными механическими характеристиками по сравнению с традиционно используемой конструкционной пеной Rohacell. Не менее важной является разработка биodeградируемых полимерных имплантантов, обладающих свойствами носителей контролируемо высвобождаемых лекарственных средств, на основе полиакрилимидных пеноматериалов. Эти исследования подчеркивают **практическую значимость** рецензируемой работы.

С точки зрения полимерной химии алифатические полиимиды можно получать или напрямую – синтезом из мономеров, или путем химических превращений уже готовых полимеров.

В первом случае в качестве одного из компонентов полимеризующейся системы можно использовать замещенные производные малеинида, однако этот класс мономеров практически неспособен к гомополимеризации, в результате чего образующиеся при его сополимеризации с другими виниловыми мономерами сополимеры будут иметь чередующееся или близкое к нему строение при избытке малеинида в смеси. При недостатке малеинида вообще будет образовываться композиционно-неоднородный сополимер.

Во втором варианте алифатические полиимиды можно получать полимераналогичными, а затем и внутримолекулярными превращениями (мет)акриловых полимеров, содержащих карбоксильные и нитрильные или карбоксильные и амидные группы. В этом случае принципиальным вопросом является распределение по цепи

функциональных групп, ответственных за имидизацию и опять же композиционная однородность или неоднородность сополимеров.

В своей работе автор остановился на втором подходе, а именно на получении бинарных и тройных сополимеров (мет)акриловой кислоты с акриламидом и/или акрилонитрилом как синтезом из мономеров, так и полимераналогичными превращениями гомополиакрилонитрила и гомополиакриламида и исследовании их последующей внутримолекулярной имидизации. **Научная новизна** работы заключается в том, что впервые обобщена информация о влиянии разных способов получения имидизующихся акриловых полимеров (как путем сополимеризации, так и путем полимераналогичных превращений) на распределение в них функциональных групп и установлена связь между триадным составом полимера и предельной степенью имидизации.

Диссертационная работа построена традиционным образом. Она состоит из введения, литературного обзора, результатов и их обсуждения, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 496 страницах, содержит 56 таблиц и 176 рисунков, список цитируемой литературы включает 375 ссылок. По моему убеждению, этот объем неоправданно большой: текст диссертации можно было бы сократить минимум на треть без какого-либо ущерба для качества излагаемого материала работы. В целом нельзя не отметить громадного количества опечаток, как в диссертации, так и в автореферате, которые встречаются практически на каждой странице. Возникает ощущение, что автор даже не вычитывал написанный им текст; это впечатление усиливается непродуманной логикой изложения материала во всех значимых разделах – в литературном обзоре, результатах и их обсуждении, в экспериментальной части.

Введение диссертации отражает все необходимые положения, которые требуются в соответствии с последними рекомендациями ВАК, и включает описание актуальности и степени разработанности темы, ее научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, цели и задачи исследования и т.д.

Литературный обзор занимает почти 100 страниц текста диссертации. Материал изложен хаотично, логика в изложении литературных данных не прослеживается. Так, п.п. 1.1, 1.4, 1.5 и 1.7, посвященные синтезу, следовало бы обсуждать последовательно, а не разделять пунктами с описанием применения полиакрилимидов или получения газонаполненных пластиков. При обсуждении синтетических аспектов, особенно полимеризационных, хотелось бы видеть анализ влияния условий синтеза (природы растворителя) на реакционную способность мономеров в сополимеризации; для акриловой и метакриловой кислот такое влияние известно и описано в литературе. Тем более, что в своей работе автор ни для одной системы не определял константы сополимеризации, поэтому такая информация необходима для сопоставления результатов эксперимента и теории радикальной сополимеризации. Также не очень четко проанализировано влияние условий гидролиза полиакрилонитрила и полиакриламида на состав образующихся продуктов. Еще раз стоит отметить, что сама работа ставилась еще в конце 1980-х – начале 1990-х г.г. (это следует из списка публикаций самого автора), однако к настоящему моменту времени в области исследования имидизующихся (мет)акрилатных полимеров достигнут определенный прогресс. Это в какой-то мере отражено в литературном обзоре. Однако в литературном обзоре не видно анализа развития этой тематики с момента

постановки работы и совершенно непонятно место работ автора в этой области знаний. В результате ни из введения, ни из литературного обзора не следует постановки задачи и ее актуальности на настоящий момент времени. При этом значимость полученных автором результатов, безусловно, велика.

Раздел «Результаты и их обсуждение» состоит из девяти подразделов, хотя принципиально здесь следует выделить три части. Первая, включающая п.п. 2.1 – 2.5, посвящена получению полимеров-предшественников, т.е. сополимеров, содержащих в своей структуре функциональные группы, способные к имидизации. Вторая (п.п. 2.6, 2.7) описывает исследования по имидизации полученных сополимеров и их механические свойства. Третья часть (п.п. 2.8, 2.9) посвящена получению пенообразующих материалов конструкционного и биомедицинского назначения на основе синтезированных сополимеров.

Рассмотрим подробнее этот раздел.

Синтез полимеров-предшественников осуществлялся автором тремя способами.

Во-первых, это сополимеризация метакриловой кислоты и акрилонитрила в гомогенных и гетерофазных условиях. Сразу же удивляет схема 2.1 (стр. 122) диссертации и аналогичная схема (2) в автореферате, которая по мнению автора отражает, что *«образующийся сополимер содержит микроблоки четырех типов в разных сочетаниях: блоки полиметакриловой кислоты (ПМАК), полиакрилонитрила (ПАН), последовательность звеньев АН-МАК, способных к имидизации, и полиакрилимиды»*. Как будет понятно дальше из текста диссертации имидизация возможна лишь при определенных условиях, а что касается относительно протяженных блоков ПМАК и ПАН, то их существование в рамках одной макромолекулы вряд ли возможно в силу различной реакционной способности мономеров. При изложении этой части работы автор в принципе не анализирует изменение реакционной способности мономеров при изменении условий синтеза, ограничиваясь фразой, что *«Константы относительной активности акрилонитрила ($r_{АН}=0,19$) и метакриловой кислоты ($r_{МАК}=3,7$) в условиях радикальной сополимеризации в растворе отличаются почти в 20 раз»*. Это весьма смелое утверждение, поскольку, согласно литературным данным эти константы характерны лишь для их сополимеризации в массе. При сополимеризации этих мономеров в водном растворе при $pH=7$ $r_{МАК}=0.19$ и $r_{АН}=0.027$; в растворе этиленгликолькарбоната $r_{МАК}=2.5$ и $r_{АН}=0.09$; в эмульсионной полимеризации $r_{МАК}=2.4$ и $r_{АН}=0.128$; в ДМСО $r_{МАК}=0.75$ и $r_{АН}=0.25$. Таким образом, знание констант сополимеризации имеет принципиальное значение для предсказания распределения мономерных звеньев на разных конверсиях. К сожалению, автор в принципе не использует в своей работе эти параметры и не строит обсуждение полученных результатов на основании базовых постулатов теории радикальной сополимеризации.

Нигде в этой части работы не указано, в каком соотношении мономеров проводился синтез; лишь прочитав экспериментальную часть, узнаешь, что в основном – это эквимольное соотношение, которое автор почему-то называет странным словом «равномольное».

В гомогенных условиях полимеризация протекала в растворах алифатических спиртов. В гетерофазном режиме в водных растворах, толуоле и гептане. Поражает терминология, используемая автором. Например, на стр. 125 читаем: *«Процесс*

<сополимеризация в воде> носит смешанный характер его нельзя отнести ни к чисто растворным ни к осадительным. Он начинается и носит характер растворного при низких конверсиях, однако затем, после образования первых набухших в воде частиц сополимера, характер меняется, и в дальнейшем процесс полимеризации протекает внутри набухшей частицы, в которой находится растущий макрорадикал. Реакцию принято описывать как особый тип живущей полимеризации в мицелле находящейся под диффузионным контролем [312-313]». Замечу, что ссылки эти не имеют отношения к описываемому тексту, а сама интерпретация весьма сомнительная. К «живущей» сополимеризации этот процесс не относится в принципе, а по описанию процесс похож на дисперсионную полимеризацию.

Непонятно, что автор понимает под «статистическим» сополимером. О какой проблеме «блочности» идет речь в этом разделе? Какова длина этих блоков? Какова количественная оценка композиционной неоднородности сополимеров? Ответов на эти вопросы в этом разделе я не нашла.

Сложно согласиться с утверждением автора о том, что *«разнообразие <форм метакриловой кислоты> чрезвычайно усложняет кинетические расчеты и делает малоприменимыми прогностические расчеты состава сополимера и его микроблочности»*. Кинетические закономерности полимеризации метакриловой кислоты в водных растворах давно изучены и описаны, см. например, книгу «Комплексно-радикальная полимеризация» В.А. Кабанова, В.П. Зубова, Ю.Д. Семчикова.

Сополимеризация в двухфазных системах – процесс, безусловно, интересный, но автор подходит и к его описанию весьма небрежно. Из текста диссертации непонятно, как менялась реакционная способность мономеров после их распределения между фазами, зависела ли она от концентрации компонентов реакционной среды? Вызывает недоумение смелое утверждение автора, что *«Она <МАК> легко образует полиэлектролитные комплексы с большинством поликатионов с высоким коэффициентом перераспределения между фазами»*. Как известно, движущей силой образования полиэлектролитных комплексов является выигрыш в энтропии за счет выделения в раствор низкомолекулярных ионов. МАК же не образует комплексов с поликатионами, с термодинамической точки зрения этот процесс не выгоден. Не менее удивительное утверждение, что *«Поливинилтирролидон ПВП относят к классу амфифильных полимеров»*. Не очень понятен смысл рисунка 27 (стр. 162), который затем дублируется на стр.332 (рис. 125).

Отдельного обсуждения заслуживает вопрос определения состава сополимера методом ИК-спектроскопии, триадного распределения звеньев методом ЯМР-спектроскопии и определения состава фаз в двухфазных системах методом УФ-спектроскопии. Вызывают вопросы выбор аналитических полос в ИК- и УФ-спектроскопии. В обоих случаях видно частичное наложение полос для компонентов системы. Вообще в тексте есть явное противоречие: в разделе 2.5 дается одна методика определения состава из данных ИК-спектроскопии; в экспериментальной части – другая, которой автор пользовался в разделе 2.1. Кроме того, отсутствуют проверочные эксперименты по типу «введено – найдено»; лишь в разделе 2.5 есть соответствующая фраза со ссылкой на кандидатскую диссертацию. Но автор пользовался методикой, описанной в экспериментальной части, где такой независимой проверки не было. В случае

ЯМР-спектроскопии я не нашла ни одной ссылки на литературу по интерпретации спектров, а именно, отнесения полос к триадам того или иного состава. Возвращаясь к исходному моменту, т.е. к отсутствию данных о реакционной способности мономеров, могу с сожалением заключить, что экспериментальные результаты работы невозможно сопоставить с расчетными данными триадного состава и конверсионной композиционной неоднородности.

Также хотелось бы заметить, что при обсуждении результатов гель-проникающей хроматографии, которая будучи относительным методом, не позволяет для сополимеров получать корректные значения молекулярных масс, автор злоупотребляет формулировками типа «гауссово распределение, полидисперсность приближается к наиболее вероятной для статистического процесса». Сочетание рефрактометрического и УФ-детектора позволяет качественно говорить о наличии композиционной неоднородности в сополимерах, но только в том случае, если для детектирования была выбрана длина волны, при которой поглощает функциональная группа только одного мономера. Однако в данном случае, это не совсем так. Одна из типичных ошибок при представлении данных ГПХ (см, например, рис. 56 и 58) определение оси абсцисс – там не может быть отложена средневесовая молекулярная масса.

Второй способ получения полимеров-предшественников – это полимераналогичные реакции. Для этой цели автор использовал два полимера – ПАН и полиакриламид и проводил их щелочной гидролиз под действием как щелочи, так и соды. При этом, по мнению автора, в зависимости от природы основания изменяются механизм и продукты гидролиза. Не всегда результаты автора согласуются с литературными данными, но вполне вероятно, что сода действительно влияет на кинетику и механизм гидролиза ПАН. В этой части работы автор использует два метода для характеристики сополимеров – ЯМР-спектроскопию для определения триадного состава и ГПХ для определения молекулярно-массовых характеристик полимеров. Комментарии по поводу использования этих методов были даны выше.

Наконец, третий подход основан на синтезе цианакриловых гомо- и сополимеров. Нельзя не отметить колоссальный объем работы, проведенный автором по разработке эффективного метода синтеза разнообразных эфиров цианакриловой кислоты. Полученные соединения (их более 20) надежно охарактеризованы автором. Эта часть работы имеет большое научное и практическое значение, поскольку открывает путь к получению разнообразных линейных, разветвленных и сшитых полимеров с разным комплексом физико-химических свойств.

Однако представления автора о синтезе полимеров на основе полученных им соединений в ряде случаев весьма неожиданны и противоречат представлениям о механизме полимеризационных и поликонденсационных процессов. Ярким примером являются схемы 2.12 (стр. 209) и 2.18 (стр. 229) (в автореферате это схемы 4 и 6), которые вызывают только удивление. Я не понимаю пути реакции, предложенного автором, когда продукт присоединения воды или спирта к двойной С=С связи цианакриловой кислоты в дальнейшем подвергается «гидролитической поликонденсации» с образованием карбоцепного полимера. Этого быть не может в принципе! При этом на стр. 233 автор утверждает, что речь идет о полимеризации: сначала отщепляется вода или спирт и в системе возникает виниловый мономер, который подвергается полимеризации. Понять из

этого, что же происходит в исследуемых системах с точки зрения автора не представляется возможным.

Полученный автором набор сополимеров с разной микроструктурой полимерной цепи и, по-видимому, с разной композиционной неоднородностью был использован для изучения процессов имидизации. Это очень важная часть работы, которая предопределила практическое применение синтезированных им сополимеров для получения пенообразующих материалов разного назначения.

Однако мне не очень понятно, почему имидизацию нитрилсодержащих полимеров автор относит к реакции Риттера. Обычно под этой реакцией понимают взаимодействие вторичных и третичных карбинолов с нитрилами. Правильнее, по-видимому, говорить о реакции типа реакции Риттера. Также мне не очень понятно, почему при расчете теоретической предельной степени внутримолекулярной имидизации для цианакриловых полимеров автор не учитывает стереоизомерию полимерной цепи – количество изо- и синдиотактических последовательностей, которые влияют на возможность образования циклов. Сноска на принцип Флори, препятствующий 100% конверсии при полимераналогичных превращениях, не подкреплена адекватными ссылками.

Интересными оказались практические результаты этой части работы, которые позволили автору на следующем этапе предложить способы получения пенообразующих материалов на основе имидизующихся полимеров. Используемые в работе полимеры-предшественники можно разделить на имидизующиеся при низких температурах (до 50°C; это сополимеры цианакриловой кислоты и сополимеры акрилонитрила и метакриловой кислоты), при умеренных температурах (до 120°C; это тройные сополимеры акрилонитрила, акриловой кислоты и акриламида) и при температуре выше 140°C (сополимеры акриламида и акриловой кислоты). Автор провел здесь весьма кропотливую работу, подбирая режимы имидизации для каждого конкретного типа сополимера, учитывая температуру стеклования сополимера и способы ее понижения, например, введением пластификатора. Очень важно было проследить, как изменяются термомеханические свойства сополимеров в процессе имидизации, поскольку в зависимости от своего релаксационного состояния полимеры могут оказаться в дальнейшем неспособны к переработке и получению из них конечного изделия.

Автор поставил перед собой весьма непростую задачу – разработать высокопроизводительный способ переработки полиакриамидобразующих термореактопластов в изделия. Для этого предполагалось использование экструзии со вспениванием внутри формующей оснастки напрямую или с промежуточным прессованием монолитной пенообразующей заготовки. В обоих случаях необходимо, чтобы исходный сополимер имел низкую степень имидизации и должна существовать возможность контролировать скорость отверждения при нагревании термореактопласта. Этим требованиям отвечают двойные сополимеры акриловой кислоты и акриламида и тройные сополимеры этих мономеров с акрилонитрилом, которые имидизуются в две стадии. Наличие нитрильных групп в сополимере или добавка быстроимидизуемого сополимера к медленно имидизуемому позволяет контролировать релаксационное состояние сополимера в процессе переработки и вспенивания и, соответственно, устойчивость и кратность пены, а через них и прочностные характеристики газонаполненного конструкционного полиакрилимидного материала.

Автор последовательно отработал все стадии процесса получения пеноматериалов от получения исходной композиции, ее переработки в пенообразующую заготовку, до низкотемпературной имидизации и вспенивания. Важнейшим практическим результатом работы явилось получение набора продуктов с характеристиками, заметно превышающими, традиционно используемую пену Rohacell (таблица 40 диссертации и таблица 4 автореферата). Нельзя не оценить тщательность в подборе композиций для получения материалов с нужными свойствами и грамотность в подходе к выбору условий для имидизации и последующего вспенивания.

Не менее интересны и важны результаты по биомедицинскому применению продуктов полимеризации цианакриловых мономеров. Автор предложил и развил концепцию создания тканезамещающих полиакрилимидных материалов, активно участвующих в регенеративном процессе, выполняющих различную роль на разных этапах лечения. Практически был получен синтетический костнозамещающий биорезорбируемый материал, содержащий физически инкапсулированные и ковалентно связанные лекарства. В этой части работы можно найти много интересных авторских находок, например, получение цианакрилатных нанокapsул с узким распределением по размерам, разработка получения пористого композита с ковалентно связанными и инкапсулированными физиологически активными веществами и т.д. Подробно изучена биodeградация тканезамещающих материалов и факторы, оказывающие на нее влияние. В результате это позволило создать такую композицию, которая заданное время выполняла свою функцию и подвергалась затем деградации. Следует подчеркнуть высокий уровень проведенных экспериментов, включающих изучение цитотоксичности и биологических испытаний на крысах. В целом, автор убедительно показал, что разработанный им полиакрилимидный композиционный пеноматериал с бимодальным выделением лекарств является биоразлагаемым, подавляет воспаление, вызывает ускоренное ранозаживление, обладает умеренными osteoconductive свойствами, то есть вызывает медленное образование надкостницы и слоя собственной кости.

Следующий важный раздел диссертации «Экспериментальная часть», в котором описаны исходные вещества, методы синтеза сополимеров и способы проведения полимераналогичных реакций и реакции имидизации, методики проведения количественного анализа и физико-химические методы исследования, получение пеноматериалов и изучение их свойств, а также дано детальное описание всех экспериментов по применению цианакрилатных полимеров в биомедицинских целях. На основании такого подробного описания можно воспроизвести любой эксперимент, проведенный автором. Однако опять же вызывает недоумение подробное описание исходных веществ, занимающее почти 10 страниц, а не способов их очистки, или описание однотипных синтезов сополимеров. В экспериментальной части описаны способы определения состава сополимеров, например, титрованием или степени имидизации по потере массы, которые вообще обсуждались в разделе «Результаты и их обсуждение».

Завершают изложение диссертационной работы выводы, которые следуют структуре выполненной работы. На мой взгляд, некоторые из них (п.п. 2, 4 и 6) носят частный характер, но в целом они отражают суть проведенных исследований и полученных результатов.

Работа Дятлова В.А. производит положительное впечатление, хотя и не лишена отдельных недостатков, которые фактически подробно обсуждались выше. Кратко их суть можно сформулировать следующим образом:

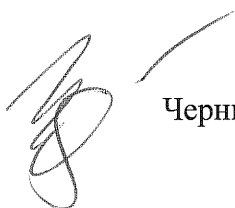
1. Непродуманная и нечеткая логика изложения работы, ее затянутое изложение с избытком ненужных деталей, отсутствием промежуточных выводов. Плохо структурированный материал с избытком деления на подразделы и громадным количеством опечаток и стилистических ошибок, что затрудняет восприятие работы.
2. Ошибки в использовании терминологии и интерпретации данных исследованных полимеризационных процессов и молекулярно-массовых характеристик сополимеров.
3. Отсутствие анализа реакционной способности мономеров (метакриловой кислоты и акрилонитрила) в радикальной сополимеризации в разных средах и сопоставления экспериментальных данных с теоретическим расчетом триадного состава и композиционной неоднородности
4. Ошибки и неточности в реакционных схемах, протекающих процессов.
5. Желательно было бы увидеть не только выводы, но и заключение, в котором автор кратко бы подвел итоги своих исследований и высказал рекомендации по дальнейшему развитию этой тематики.

Перейду к оценке диссертации Дятлова В.А. в целом. Можно с уверенностью констатировать, что это огромное по объему проведенного эксперимента завершенное исследование, выполненное на высоком уровне и имеющее четко направленное практическое значение. Сделанные выше замечания не снижают общей положительной оценки работы и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов. Полученные результаты вносят существенный вклад в область полимерной химии, способствуя расширению и углублению знаний о закономерностях получения и свойствах алифатических имидизующихся полимеров. Материалы диссертации опубликованы в 17 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, 13 авторских свидетельствах и патентах, неоднократно докладывались на российских и международных научных конференциях. Публикации и автореферат достаточно полно отражают содержание диссертации.

По своему научному уровню докторская диссертация Дятлова В.А. «Акрилимидообразующие полимеры: синтез, свойства и применение» является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в области химии высокомолекулярных соединений, а именно: в работе установлены основные закономерности получения акрилимидообразующих полимеров и связь между условиями их синтеза и условиями имидизации, что позволяет в результате получать конструкционные пеноматериалы с заданными механическими свойствами. По актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости диссертация соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Результаты работы соответствуют паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, химические науки по областям исследования: п. 4 в части «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”, п. 9 в части «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», а ее автор, Дятлов Валерий Александрович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Доктор химических наук
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),
профессор кафедры высокомолекулярных соединений
химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»



Черникова Елена Вячеславовна

Подпись д.х.н., проф. Е.В. Черниковой
удостоверяю

Декан химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»
Академик РАН, профессор



Лунин Валерий Васильевич

Адрес места работы:
119991 г. Москва, Ленинские горы,
дом 1, строение 3, тел. +7(495)9395406
Эл. адрес: chernikova_elena@mail.ru