

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
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 актуальной проблеме современной науки о полимерах: синтезу и исследованию свойств теплостойких реактопластов - полиакрилимидов. Актуальность исследования обусловлена потребностями авиационной, космической техники и других передовых отраслей народного хозяйства в новых композиционных материалах. Полиакрилимидные конструкционные газонаполненные композиционные материалы обладают уникальным комплексом свойств (высокая прочность на сжатие при низком удельном весе и высокая радиопрозрачность) и поэтому разработка такого типа новых полимеров и методов их синтеза является важной научной проблемой химии высокомолекулярных соединений и это в полной мере относится к докторской диссертации В.А. Дятлова.

Диссертация написана по классической схеме и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, приложения (протокола биологических испытаний). Во введении автор обосновывает актуальность работы и ставит основные задачи, решаемые при ее выполнении. Здесь же приводятся основные положения, выносимые на защиту, и формулируется практическая значимость работы.

В литературном обзоре автор подробно анализирует публикации по получению, свойствам и применению полиакрилимидов и композиционных материалов на их основе. Обзор занимает около 100 страниц текста и дает ясное представление о современном состоянии дел в данной области. Проведенный анализ литературы показывает, что исследования в области синтеза полиакрилимидов и разработка новых методов их получения является в настоящее время актуальной задачей, а получаемые сополимеры способны найти широкое применение в различных областях науки и техники, а также в медицине. Следует отметить, что отдельные главы

литературного обзора опубликованы в специализированном энциклопедическом справочнике «Все материалы».

В разделе обсуждение результатов представлены данные по синтезу и исследованию свойств полиакрилимидобразующих реактопластов, их переработке в пеноматериалы дешевыми высокопроизводительными методами, а также поиску новых областей использования полиакрилимидных композиционных материалов в качестве основы материалов медико-биологического назначения.

К отвечающим критериям научной новизны следует отнести следующие результаты:

1. Разработан способ синтеза ранее недоступных цианакрилатных мономеров: эфиров 2-цианакриловой кислоты и продуктов присоединения к указанной кислоте слабых нуклеофилов по двойной связи. Синтезировано и охарактеризовано 22 новых мономера, включая первых представителей классов перфторированных ароматических и бисцианакрилатов, тиоловых и дитиоловых эфиров, а также поверхностно-активных эфиров и продуктов присоединения жирных спиртов по двойной связи.

2. Изучены основные закономерности синтеза имидизующихся акриловых сополимеров как полимеризацией мономерных соединений, так и гидролизом гомополимеров-предшественников. Благодаря полученным данным осуществлен синтез полиакрилимидобразующих сополимеров, содержащих карбоксильные и амидные (или нитрильные) группы; тройных сополимеров с карбоксильными, амидными и нитрильными группами; сополимеров 2-цианакриловой кислоты и её эфиров.

3. Разработан новый способ сополимеризации акриловых мономеров в двухфазных водных средах, сформированных из несмешивающихся водных растворов полимеров, что позволило осуществить основные режимы сополимеризации: растворный, осадительный и дисперсионный, варьируя состав двухфазной полимеризационной среды. Этот способ сополимеризации позволяет избежать преждевременной имидизации и получить сополимеры, не содержащие имидные фрагменты, которые мешают переработке в пенообразующую заготовку. Автор достаточно тщательно изучил химическое строение, молекулярно-массовые

характеристики и свойства полученных терморектопластов с использованием основных методов исследования полимеров.

4. Выявлены оптимальные температурно-временные параметры имидизации полиакрилимидобразующих сополимеров в зависимости от их физического состояния, состава, взаимного расположения функциональных групп вдоль основной цепи и температуры реакции.

5. Изучены основные закономерности процессов, происходящих при переработке имидизующихся терморектопластов различного химического состава. Это позволило согласовать по температуре и времени основные процессы, происходящие при получении полиакрилимидных пен на основе используемых имидизующихся терморектопластов. Найдены оптимальные режимы двухстадийного способа переработки терморективных полиакрилимидобразующих сополимеров в пеноматериалы с промежуточным формованием пенообразующей заготовки, позволяющие упростить процесс получения указанных пен. Полученные автором пеноматериалы превосходят по прочности лучшие образцы промышленных пен Rohacell (Evonik) с эквивалентной плотностью, что несомненно является отличным результатом.

6. Оригинальным является исследование, посвященное синтезу полиакрилимидов из поли-2-цианакрилатов в качестве полимеров-предшественников, имеющих реакционноспособные группы (нитрильную и карбоксильную) у одного углеродного атома. Полученные вспененные полиакрилимиды использованы в качестве основы для биоразлагаемых костнозамещающих материалов. Автором предложена концепция создания полимерных композитов с независимым выделением в кровотоке двух лекарственных веществ для использования в травматологии и восстановительной хирургии. Таким образом, предложена новая область использования полиакрилимидных пен в качестве полимеров медико-биологического назначения и найдены условия синтеза безвредных композитов на их основе.

В экспериментальной части диссертации представлено описание исходных веществ и растворителей, методик синтеза гомо- и сополимеров, а также методов исследования, использованных в работе.

У оппонента нет принципиальных замечаний к диссертационной работе. Можно отметить следующие недостатки:

1. Данные по предельной степени имидизации, полученные с использованием прогностического метода расчета предельной степени имидизации (ему в диссертации уделено большое внимание), не всегда согласуются с экспериментальными данными. Для практического использования этого метода необходима его доработка и дополнительная проверка.

2. В диссертационной работе не представлены данные о термо- и теплостойкости синтезированных полиакрилимидобразующих сополимеров, а также о максимально возможных температурах длительной эксплуатации пенокомполитов на их основе.

3. В экспериментальной части диссертационной работы не приведены методики синтеза новых мономеров.

4. В экспериментальной части отсутствуют данные дифференциальной сканирующей калориметрии для сополимеров акрилонитрила с метакриловой кислотой. Такие исследования могли бы существенно укрепить доказательную базу при определении температурных переходов в сополимерах.

5. В тексте диссертации и автореферата имеется ряд неточностей и опечаток.

Вышеуказанные недостатки не имеют принципиального характера и не снижают высокой оценки диссертационной работы.

В целом результаты исследований, изложенные в диссертационной работе В.А. Дятлова, имеют важное научное и практическое значение, направлены на решение актуальных и значительных научно-теоретических и практических проблем, исследования выполнены на высоком методическом уровне с использованием современных методов исследования и хорошей аппаратной базы. Интерпретация результатов исследований не вызывает сомнений. Выводы, изложенные в диссертационной работе, обоснованы и хорошо аргументированы, а их достоверность подкрепляется положительными результатами технических испытаний и биологических исследований на моделях *in vitro* и *in vivo*.

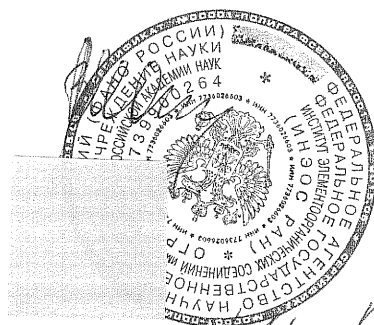
Автореферат диссертации, многочисленные статьи, патенты и тезисы докладов правильно и весьма подробно передают содержание диссертационной работы.

На основании анализа работы можно заключить, что по актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа В.А. Дятлова «Акрилимидобразующие полимеры: синтез, свойства и применение» удовлетворяет

всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Дятлов Валерий Александрович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент
доктор химических наук, доцент,
заведующий лабораторией полиариленов
ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28
тел. +7 (499) 135-92-56
e-mail: vsh@ineos.ac.ru

01.07.2015 г.



В.В. Шапошникова

ПОДПИСЬ
УДОСТОВЕРЯЮ
ОТДЕЛ КАДРОВ ИНЭОС РАН

инженер ок Дятл- Демидова Г.С.