

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной деятельности
и интеграции с производством
Казанского национального
исследовательского технологического
университета,
доктор технических наук, профессор
Абдуллин И.А.

«02» декабря 2016 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» на диссертационную работу Шулевич Юлии Владимировны на тему «Матричная полимеризация ионных мономеров на мицеллах противоположно заряженных ПАВ: синтез, структура и свойства продуктов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

В современной химии высокомолекулярных соединений активно развиваются исследования по синтезу полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. К настоящему времени разработаны различные способы и методы контролируемой полимеризации: радикальная полимеризация с использованием стабильных радикалов, радикальная полимеризация с переносом атома, радикальная полимеризация с обратимой реакцией передачи типа присоединения – фрагментации. Несмотря на основное преимущество указанных выше подходов – возможность получения узкодисперсных полимеров – на практике методы контролируемой радикальной полимеризации остаются нереализованными из-за целого ряда недостатков и ограничений при проведении процесса. В связи с этим, совершенствование известных и разработка новых способов синтеза полимеров с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками, несомненно, является актуальным.

В диссертационной работе Шулевич Ю.В. для синтеза полиэлектролитов, имеющих высокую молекулярную массу и пониженный коэффициент полидисперсности, предлагается использовать матричную полимеризацию. Данный подход представляется перспективным, поскольку известно, что в матричном синтезе молекулярная масса и полидисперсность дочернего полимера определяются соответствующими характеристиками матрицы. Принципиально новым и перспективным подходом, предлагаемым Шулевич Ю.В., является

использование мицелл ионогенных ПАВ в качестве матрицы, что и определяет *научную новизну работы*.

Непосредственным продуктом полимеризации, в этом случае, являются комплексы полиэлектролит – ПАВ. Повышенный интерес к ним обусловлен наличием в микрообъеме полимерного клубка мицелл ПАВ, обладающих значительной солюбилизующей способностью по отношению к органическим соединениям разных классов. Широкие возможности использования комплексов полиэлектролит – ПАВ в различных областях промышленности и при решении экологических проблем обуславливают высокую *практическую значимость* проведенных исследований.

Диссертационная работа изложена на 229 страницах печатного текста, включает 33 таблицы и 86 рисунков, состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы из 256 наименований.

Во введении автор формулирует актуальность проводимых исследований, цель работы, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, рассматривает степень разработанности темы исследования и личный вклад автора, описывает методологию и методы исследования, отмечает положения, выносимые на защиту и достоверность полученных данных. В этом же разделе описана апробация результатов, указано количество публикаций по теме исследования.

В первом разделе диссертационной работы, который представляет собой литературный обзор, проводится анализ работ в области матричной полимеризации ионогенных мономеров на макромолекулярных матрицах, мицеллообразования ПАВ в водных растворах и в присутствии добавок различной химической природы, закономерностей формирования и исследования свойств комплексов полиэлектролит – ПАВ и возможностей их применения. Литературный обзор завершается заключением, в котором Шулевич Ю.В. обосновала выбор цели, задач и объектов исследования. Данный раздел имеет самостоятельную ценность и представляет несомненный интерес для экспериментаторов, занимающихся изучением матричной полимеризации и исследованием свойств получаемых соединений.

Во втором разделе последовательно описаны результаты исследований взаимодействия ионогенных мономеров с мицеллами противоположно заряженных ПАВ в разбавленных и концентрированных растворах, структурных изменений мицелл додецилсульфата натрия в присутствии катионного мономера, закономерностей полимеризации ионогенных мономеров в мицеллярных растворах алкилсульфатов натрия, комплексообразующей способности полиэлектролитов (ПЭ), полученных полимеризацией в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ, молекулярно-массовых

характеристик синтезированных ПЭ и их полидисперсности, возможности практического применения комплексов ПЭ – ПАВ в процессах очистки жиросодержащих сточных вод.

Автором получен ряд интересных экспериментальных результатов. Доказана возможность проведения матричной полимеризации ионогенных мономеров в мицеллярном растворе противоположно заряженного ПАВ и определены оптимальные условия осуществления полимеризации по матричному механизму. Важным представляется и заключение о том, что высокие концентрации компонентов не препятствуют взаимодействию мономера с мицеллами ПАВ, в то время как уменьшение длины алкильного фрагмента ПАВ приводит к ослаблению связывания мономера с мицеллами. Впервые показано, что полиэлектролиты, синтезированные в условиях, способствующих полимеризации на мицеллах ПАВ по матричному механизму, имеют высокую среднemasсовую молекулярную массу и характеризуются более низким коэффициентом полидисперсности по сравнению с ПЭ, получаемыми свободнорадикальной полимеризацией в водных растворах.

Отдельного внимания заслуживают результаты, которые показывают, что формирование растворимых и нерастворимых продуктов полимеризации является особенностью матричной полимеризации ионогенных мономеров в мицеллярном растворе противоположно заряженного ПАВ. На основании изучения комплексообразования полимеров, полученных в условиях матричной полимеризации, с противоположно заряженными ПАВ впервые установлено, что могут быть получены водорастворимые комплексы, заметно обогащенные ионами ПАВ по сравнению с комплексами свободнорадикальных полимеров. Безусловным достоинством этого раздела и диссертации в целом является материал, приведенный в последнем подразделе, в котором анализируются перспективы применения полученных комплексов полиэлектролит – ПАВ для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные органические вещества.

В *третьей главе* описаны характеристики исходных веществ, методики синтеза и исследований взаимодействия компонентов, физико-химических свойств ПЭ и комплексов ПЭ – ПАВ, методики количественного химического анализа, использованные для оценки эффективности применения комплексов в процессах очистки жиросодержащих сточных вод.

В *последнем разделе диссертации*, представляющим собой заключение по выполненной работе, подводятся итоги по проведенным исследованиям, излагаются перспективы дальнейшей разработки темы и сформулированы *выводы*.

Диссертация написана понятным языком, хорошо оформлена, содержит иллюстративный материал для лучшего понимания текста. В автореферате сочетаются строгость изложения и ясность. Приведенные экспериментальные графики и таблицы данных

делают автореферат информативным. В целом автореферат может быть использован широким кругом исследователей. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Работы автора, на основе которых написана диссертация, опубликованы в авторитетных изданиях из Перечня ВАК, а доклады представлены на ведущих конференциях по теме исследований. Опубликованные работы отражают основные результаты, являющиеся предметом защиты.

Диссертация содержит большой экспериментальный материал, полученный с использованием современных методов исследования. Для интерпретации результатов автор использует современные подходы и теории, поэтому выводы, сделанные по работе, не вызывают сомнений.

К диссертации имеется несколько **замечаний и пожеланий**.

1. В диссертационной работе в недостаточной степени изучены структурно-кинетические закономерности формирования комплексов полиэлектrolит – ПАВ в процессе матричной полимеризации ионных мономеров на мицеллах противоположно заряженных ПАВ.
2. В рамках диссертационного исследования проведена оценка возможности применения комплексов полиэлектrolит – ПАВ, полученных смешением готовых растворов полиэлектrolитов и ПАВ для очистки модельных и реальных жиросодержащих сточных вод (раздел 2.9). Вместе с тем, высокий практический интерес представляет оценка флокулирующей способности по отношению к сточным водам, содержащим эмульгированные органические вещества, комплексов, полученных матричной полимеризацией.
3. На страницах 127-129 автор обсуждает зависимости оптической плотности растворов комплексов полиэлектrolит – ПАВ от состава реакционной смеси Z для полиэлектrolитов, полученных свободнорадикальной полимеризацией, и проводит выделение отдельных участков на зависимостях в виде «плеча» в области определенных значений Z (от Z_1 до Z_2). Вывод о связи появления такого вида зависимостей с изменением полидисперсности полиэлектrolита под действием инициатора или ПАВ, а также вкладом низкомолекулярных фракций, представляется недостаточно убедительным.

Наличие отмеченных замечаний не влияет на общую положительную оценку работы.

Результаты диссертации Шулевич Ю.В. могут быть рекомендованы к использованию в научных исследованиях, проводимых в Санкт-Петербургском государственном университете, Казанском национальном исследовательском технологическом университете, Самарском государственном техническом университете, Нижегородском государственном университете

им. Н.И. Лобачевского, Институте проблем химической физики РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН и других научно-исследовательских центрах, на различных объектах водоподготовки и водоочистки. Материалы диссертации могут быть использованы в лекционных курсах по химии высокомолекулярных соединений и коллоидной химии.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Шулевич Ю.В. «Матричная полимеризация ионных мономеров на мицеллах противоположно заряженных ПАВ: синтез, структура и свойства продуктов» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная проблема химии высокомолекулярных соединений в области синтеза и исследования свойств полиэлектролитов и их комплексов с противоположно заряженными ПАВ, имеющая фундаментальное и практическое значение. Диссертационная работа соответствует пункту 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Шулевич Юлия Владимировна заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа, отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены на объединенном заседании кафедр «Технология пластических масс» и «Физическая и коллоидная химия» Казанского национального исследовательского технологического университета 25 ноября 2016 года (протокол №5), на котором Шулевич Ю.В. сделала сообщение по теме рецензируемой диссертационной работы.

Заведующий кафедрой «Технология пластических масс»
д.т.н. (05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов),
профессор Стоянов Олег Владиславович
Тел. +7 (843) 231-43-55, e-mail: stoyanov@mail.ru

Профессор кафедры «Физическая и коллоидная химия»
д.х.н. (02.00.04 – физическая химия), профессор
Барабанов Вильям Петрович
Тел. +7 (843) 231-42-60, e-mail: phys-col-chem@mail.ru

420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», www.kstu.ru,



Стойков

Барабанов

Шулевич Ю.В.
Барабанов В.П.

удостоверяется.

Начальник ОКИД ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Перельгина
О.А. Перельгина

«01» 12 2016г