

Отзыв
официального оппонента
на диссертацию Шулевич Юлии Владимировны
“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

Актуальность и новизна работы Шулевич Ю.В. не вызывает сомнений. Хорошо известно большое значение молекулярных характеристик полимеров, в частности их молекулярной массы (ММ) и полидисперсности, варьирование которых может в корне изменять физико-химические свойства образцов. Именно поэтому в полимерной химии все возрастающее внимание уделяется изучению указанных параметров и поиску путей их контроля, что необходимо для проведения направленного синтеза полимеров с заданными свойствами.

В диссертационной работе Шулевич Ю.В. этому аспекту уделяется главное внимание. Основная цель исследования заключается в разработке метода получения высокозаряженных полиэлектролитов с относительно высокой степенью полимеризации и сравнительно узким молекулярно-массовым распределением, ММР. Для осуществления этой задачи автор предлагает использовать матричную полимеризацию в принципиально новом варианте, когда функцию заряженных матриц выполняют не линейные полиионы, а мицеллы ПАВ того же знака заряда. Подобная замена заряженной цепи на заряженную мицеллу может быть ключом к решению еще одной проблемы, с которой часто сталкиваются на практике, а именно к разработке простого и надежного способа выделения дочерней цепи из смеси после проведения матричного синтеза. Наконец, применение в качестве компонента системы заряженной мицеллы может быть полезно для практики, в частности, для очистки сточных вод от органических примесей, что делает диссертационную работу особенно привлекательной, интересной и практически значимой.

Диссертация написана в традиционном стиле.

Во Введении (стр.4-11) кратко сформулированы актуальность исследования и цель работы, которая заключается в разработке матричной полимеризации заряженных мономеров на мицеллах противоположно заряженных ПАВ, а также в исследовании структуры и свойств образующихся полиэлектролитов. Кроме того, перечислены основные экспериментальные результаты, определяющие научную новизну диссертации и ее практическую значимость.

Первая глава (литературный обзор, стр.12-57) посвящена анализу имеющихся работ по матричной полимеризации ионогенных мономеров на полимерных матрицах, мицеллообразованию ПАВ в водных растворах и в присутствии добавок различной химической природы, а также закономерностям формирования и исследованию свойств комплексов полиэлектролит – ПАВ и возможностям их применения.

Во второй главе (обсуждение результатов, стр.58-188) изложены основные данные, полученные соискателем по заявленной тематике.

Прежде чем приступить к их краткому описанию, напомним, что основная идея работы заключается в попытке использования мицелл ПАВ в качестве матриц для радикальной матричной полимеризации ионогенных мономеров. При этом подразумевается, что если локализовать на поверхности уже сформированных мицелл ПАВ органические противоионы, содержащие двойную связь, то их концентрирование и ориентация в пространстве будет способствовать протеканию полимеризации и проявлению структурного и кинетического матричных эффектов.

Несомненной заслугой автора является особое внимание, которое уделяется в начале этого раздела перечислению и описанию проблем, подстерегающих исследователя на выбранном пути. Несмотря на кажущуюся простоту предлагаемого подхода, его практическая реализация может быть осложнена рядом факторов, в том числе образованием смешанных мицелл, формированием нерастворимых органических солей, а также возникновением множества жидкокристаллических фаз с большим количеством фазовых переходов. Понятно, что в перечисленных случаях полимеризация, если и будет возможна, не будет матричной. Кроме того, небольшой размер сферических мицелл как матриц может ограничивать контролируемый рост цепи и служить препятствием для получения высокомолекулярных дочерних полиэлектролитов. Однако нельзя исключить, что органические противоионы (мономеры), в свою очередь, могут индуцировать рост мицелл ПАВ и, как следствие, решать задачу повышения ММ продуктов. Но в этом случае велика вероятность нежелательного увеличения их полидисперсности. Еще одним фактором, заслуживающим рассмотрения, является кинетический аспект. Дело в том, что для реализации матричного механизма полимеризации важно время, за которое мицеллы образуются и распадаются, а процесс возможен только в том случае, если времени существования мицелл достаточно для обеспечения роста полимерной цепи. Ситуация становится еще более сложной если полимеризацию проводить не при эквимольном (в расчете на заряды) соотношении компонентов, а при мольном избытке мономера, как это происходит в реальных условиях, когда при концентрациях мономера $0,5\div 2$ М

максимально возможная концентрация ПАВ может быть существенно ниже (0,7 М для ДДС). Вдобавок к вышесказанному, следует принимать во внимание влияние ионной силы раствора, которая, как известно, при достижении сравнительно высоких значений 1-1,5 М препятствует образованию комплексов вплоть до полного их разрушения. Понятно, что в этом случае даже в мицеллярном растворе процесс будет протекать не по матричному, а по свободнорадикальному пути. Наконец, в концентрированных растворах низкомолекулярных электролитов молекулы ПАВ могут терять растворимость (высаливаться), делая матричную полимеризацию невозможной.

К чести диссертанта, в работе удалось справиться со многими перечисленными трудностями и экспериментально обосновать жизнеспособность предлагаемого подхода и его применимость для получения высокозаряженных полимеров с большой ММ и узким ММР.

Удачен выбор объектов исследования. Чтобы свести к минимуму влияние различных факторов, в том числе степени ионизации того и другого компонента, в работе использовали мономеры кватернизованных аминов и алкилсульфаты натрия. Полимеризация мономеров приводила к образованию цепей, содержащих положительный заряд в каждом повторяющемся звене независимо от pH среды, а сульфатные группы придавали мицеллам аналогичную способность, то есть максимальную степень заряжения, на которую pH также не влияло. Другим фактором, который удалось изучить с помощью подобранных модельных соединений, является структурный аспект. В приложении к мицеллам это означает, что в растворах выбранных ПАВ с ростом длины алкильного фрагмента осуществлялась самосборка молекул различной структуры – от сравнительно небольших практически монодисперсных сферических образований до полидисперсных цилиндрических червеобразных мицелл, а используемые мономеры, в свою очередь, образовывали ряды, характеризующиеся последовательным изменением гидрофильно-липофильного баланса.

Для изучения взаимодействия компонентов использовали метод ЭПР, широко применяемый для исследования мицеллярных систем. С помощью двух зондов принципиально разной структуры, локализующихся соответственно внутри и снаружи мицелл, удалось экспериментально показать, что: 1) мономер не встраивается во внутренние области мицеллы, а формирует адсорбционный слой ('корону') на их поверхности, 2) углеводородное ядро мицеллы ДДС не содержит воды, а его полярность близка к полярности алканов, 3) степень связывания катионов мономера с поверхностью мицелл высока и 4) сорбция мономера на поверхности мицелл

сопровождается вытеснением воды из их приповерхностного слоя. Совокупность этих фактов позволяет утверждать, что ассоциат мономер/ДДС является непротекаемым для растворителя, а наблюдаемое увеличение исключенного объема свидетельствует о росте размеров ассоциатов, которые трансформируются в более плотные глобулы при сорбции мономера на поверхности мицелл. Как и следовало ожидать, аналогичное, но значительно более слабое взаимодействие наблюдали для связывания мономера с мицеллами менее гидрофобного октилсульфата натрия.

Приведенные данные хорошо согласуются с результатами измерения вязкости, осуществленного автором в различных вариантах. Их совокупность позволила выявить оптимальные условия взаимодействия ионогенных мономеров с мицеллами противоположно заряженных ПАВ, обеспечивающие проведение полимеризации по матричному механизму, которые сводятся к соотношениям $0,5 \leq [\text{мономер}]/[\text{ДДС}] \leq 2$ и $70 \text{ мМ} \leq [\text{ДДС}] \leq 250 \text{ мМ}$.

Важно, что концентрирование смесей мономеров и мицелл ПАВ при фиксированном соотношении компонентов, которое неминуемо сопровождается ростом ионной силы раствора, не разрушало мицеллы и не препятствовало их взаимодействию с мономером, обеспечивая протекание матричной полимеризации, причем в зависимости от соотношения мономер – ПАВ продукты были как растворимыми, так и не растворимыми в водных и водно-солевых средах. Растворимость комплексов, значительно обогащенных ионами ПАВ, существенно расширяло круг методов, применимых для их изучения, в частности использование солюбилизации красителя, турбидиметрического титрования и светорассеяния. В специальных экспериментах было установлено, что растворимые комплексы сохраняли устойчивость при длительном хранении (в течение, по меньшей мере, полугода), что ценно для их возможного практического применения.

Данные светорассеяния растворов полученных полиэлектролитов указывали на то, что полимеризация по матричному механизму действительно приводит к снижению полидисперсности образцов. Однако автор справедливо подчеркивает, что этот вывод нуждается в подтверждении независимыми методами, например, хорошо изученной гель-проникающей хроматографией, которая широко используется для определения коэффициентов полидисперсности, и которая в силу технических трудностей оказалась нереализованной в данной работе.

Поэтому оценку полидисперсности проводили статическим светорассеянием в весьма редко встречающемся варианте, когда для всех образцов строили обращенные диаграммы Зимма в координатах $Kc/(R\theta \sin^2(\theta/2)) = f(1/\sin^2(\theta/2))$, причем отдельно для

больших ($\theta > 90$) и малых ($\theta < 90$) углов, поскольку в первом случае определяли среднечисленную молекулярную массу M_n , а во втором - среднемассовую молекулярную массу M_w . По отношению M_w/M_n судили о полидисперсности полимера, которая действительно снижалась при переходе от обычной к матричной полимеризации (таблица на стр. 171). В той же таблице приведены сравнительно большие значения ММ полиэлектролитов, которые свидетельствуют о высокомолекулярности продуктов матричного синтеза.

Резюмируя, можно утверждать, что диссертационная работа представляет собой комплексное исследование смесей ионных мономеров и противоположно заряженных мицелл, в результате которого установлены закономерности и выявлены оптимальные условия проведения полимеризации по матричному механизму. Охарактеризованы продукты полимеризации, представляющие собой комплексы полиэлектролит – ПАВ и оценена возможность их практического применения для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные органические вещества. Проведено детальное изучение молекулярно-массовых характеристик синтезированных полиэлектролитов и установлено, что при проведении полимеризации в оптимальных условиях возможно получение образцов высокой молекулярной массы и узкого ММР.

В третьей главе (Экспериментальная Часть, стр. 189 – 200) 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 ПК в процессах очистки жиросодержащих сточных вод.

Имеются замечания по диссертации и автореферату.

Текст и там и там изобилует сокращениями, иногда излишними и не вполне оправданными (например, РП, ПЭ или ПК). И потому наличие списка сокращений и в автореферате, и в диссертации, на мой взгляд, существенно облегчило бы чтение;

Присутствуют опечатки:

в диссертации:

«с мицеллами алкилсульфов» (вместо с мицеллами алкилсульфатов) (стр. 66);

«маленькая величина» (вместо малая величина) (стр.16) и далее, «маленькие углы»;

«чистый раствор ДДС» (вместо раствор ДДС, стр. 20);

в автореферате:

М-ЭБ - не «хлорид», а бромид (как это следует из структурной формулы и сокращения (стр. 12);

«радикального процесса полимеризации» (вместо процесса радикальной полимеризации) (стр. 13);

«нейтрализации заряда мицелла» (вместо нейтрализации заряда мицеллы) (стр. 17).

«На рисунке 1 приведены концентрационные зависимости параметров вращения зонда 5 ДСК и КАТ 1 от концентрации ДДС» (на самом деле: На рисунках 1 и 2 приведены концентрационные зависимости параметров вращения соответственно зонда 5 ДСК и зонда КАТ 1 от концентрации ДДС (стр. 15);

«с комплексами, образованными радикальным полимером» (на самом деле с комплексами полимера, полученного радикальной полимеризацией) (стр. 29);

«полученные методом статического рассеяния» (на самом деле: полученные методом статического светорассеяния) (стр. 33);

«оценку полидисперсности» (на самом деле оценку полидисперсности) (стр. 33);

«маленьких углов» (на самом деле малых углов) (стр. 34);

«что соответствует концентрации ДДС составляет 10^{-4} моль/л» (на самом деле, что соответствует концентрации ДДС 10^{-4} моль/л) (стр. 36);

«способов дестабилизации устойчивости этих систем» (на самом деле способов дестабилизации этих систем (стр. 37);

Далее автор утверждает, что в диссертации разработана методика выделения полиэлектролитов из продуктов полимеризации (вывод 5 на стр.43 автореферата). Поскольку решение проблемы получения дочерней цепи имеет важное и самостоятельное значение, хотелось бы получить информацию о том, как именно это делалось и в чем преимущество разработанного подхода. Однако в автореферате указанная информация отсутствует полностью, как впрочем ее нет и во второй главе диссертации (Результаты и Обсуждение), а в третьей главе (Экспериментальная Часть) ей (незаслуженно) отведена лишь половина странички текста.

Сделанные замечания касаются оформления работы и не носят принципиального характера.

Итак, по актуальности темы диссертационной работы, объему полученных в ней экспериментальных данных, их новизне и практической значимости, надежности сделанных выводов, перспективности и обоснованности приведенных рекомендаций можно заключить, что диссертация Шулевич Ю.В. соответствует п. 9 Положения ВАК о Порядке присуждения ученых степеней от 24 сентября 2013 г. N 842 в редакции от 21

апреля 2016 г. и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, заключающееся в разработке принципиально нового варианта матричной полимеризации, позволяющего получать полиэлектролиты с высокой молекулярной массой и, в то же время, узким молекулярно-массовым распределением, а сам диссертант, Юлия Владимировна Шулевич, заслуживает, по моему мнению, присвоения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки.

«07» ноября 2016 года

Официальный оппонент доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник кафедры высокомолекулярных соединений
химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
Москва, 119991, Ленинские Горы, д.1, стр. 3, тел. 8(495)939-31-17,
izumrud@genebee.msu.ru

Владимир Алексеевич Изумрудов
(специальность 02.00.06)



Подпись д.х.н., проф. В.А. Изумрудова подтверждаю.

Декан химического факультета МГУ имени Ломоносова,
академик РАН, профессор Валерий Васильевич Лунин

