

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертационную работу**

**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**

Полиэлектролиты и полиэлектролитные комплексы представляют исключительный интерес в производственной деятельности человека как вещества с широким профилем практических приложений. Во всех случаях эффективность функциональной активности полиэлектролитов тесно связана с их составом, строением, молекулярно-массовыми характеристиками, поэтому разработка методов их контроля в радикальной (со)полимеризации имеет большое теоретическое и практическое значение. В последние два десятилетия для управления физико-химическими и физико-механическими свойствами полимеров путем контроля процессов образования макромолекул, включая «программирование» их молекулярной архитектуры и молекулярно-массового распределения активно используются методы псевдоживой радикальной полимеризации. Несмотря на несомненные достоинства этих приемов, широкое их применение в практических целях зачастую сдерживается ограничениями при проведении процесса, а также невозможностью получать полимеры высокой молекулярной массы. Альтернативным способом, позволяющим контролировать молекулярно-массовые характеристики полимеров, является матричная полимеризация. Диссертация Шулевич Ю.В. посвящена разработке нового направления в полимерно-коллоидной химии, связанного с одновременным контролем молекулярной массы и полидисперсности полиэлектролитов путем реализации матричной полимеризации ионогенных мономеров с использованием в качестве матрицы мицелл ПАВ. Диссертационная работа имеет ярко выраженное научно-прикладное значение – продукты по-

лимеризации (комплексы полиэлектролит-ПАВ) перспективны для использования в процессах водоочистки, медицине, решения экологических проблем.

В связи с вышеизложенным **актуальность работы, научная новизна и практическая значимость** не вызывают сомнений.

Диссертационная работа Шулевич Ю.В. состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 229 страницах, содержит 86 рисунков и 33 таблицы. Список цитируемых источников включает 256 наименований.

Во **введении** автор дает обоснование актуальности проводимых исследований, формулирует их цель и основные задачи.

**Первая** глава представляет литературный обзор, в котором подробно освещены вопросы, связанные с закономерностями матричной полимеризации ионогенных мономеров, полимеризации в структурированных мицеллярных системах. Значительная часть обзора посвящена комплексообразованию в системах полиэлектролит – ПАВ и перспективам применения комплексов в различных областях промышленности, главным образом, в процессах водоочистки и водоподготовки.

В конце литературного обзора сформулировано заключение, которое определило цель настоящей диссертационной работы:

**Вторая глава** диссертации является концептуальной и содержит результаты исследования и их обсуждение. Остановлюсь лишь на результатах принципиального характера. Общая концепция исследования заключается в реализации возможности проведения матричной полимеризации ионогенных мономеров с использованием в качестве матрицы мицелл ПАВ. Весьма логичным и обоснованным стартом исследования является поиск оптимальных условий для реализации матричного механизма полимеризации. С использованием комплекса методов автором детально изучено взаимодействие ионогенных мономеров с противоположно заряженными ПАВ (натриевые соли алкилсульфатов) в водных растворах в широком интервале концентраций и соотношений компонентов. Установлено, что мономеры взаимодействуют с мицеллами ПАВ, образуя ассоциаты «мономер – ПАВ», при этом мономер не встраивается в мицеллу, а локализуется на ее поверхности, причем формирование внешнего слоя из молекул мономера продолжается вплоть до его пятикратного мольного избытка. Наилучшие результаты были получены при ис-

пользовании в качестве ПАВ додецилсульфата натрия, поэтому дальнейшие исследования проводились, главным образом, с ним. Автором были впервые исследованы закономерности полимеризации ионогенных мономеров в мицеллярных растворах алкилсульфатов натрия, всесторонне изучены свойства как продуктов полимеризации, так и выделенных из них полиэлектролитов. Оказалось, что в условиях матричной полимеризации при формировании нерастворимых продуктов полимеризации образуются полиэлектролиты с высокой молекулярной массой, при этом полидисперсность полиэлектролитов, полученных в этих условиях, гораздо ниже по сравнению с традиционным процессом в водных растворах. Важно отметить, что изучение комплексообразования полимеров, полученных матричной полимеризацией в мицеллярном растворе противоположно заряженных ПАВ, позволило автору установить условия получения водорастворимых комплексов, обогащенных ионами ПАВ по сравнению с комплексами с использованием полиэлектролитов, синтезированных «традиционным» способом. Это создает предпосылки использования указанных комплексов ввиду их высокой солюбилизующей способности по отношению к органическим веществам в качестве сорбентов в процессах очистки жиросодержащих сточных вод. К числу значимых результатов в практическом отношении следует отнести использование полимерных комплексов для водоочистки и водоподготовки. Не останавливаясь на технических деталях отмечу, что достигнута высокая степень очистки сточных вод как от взвешенных частиц, так и от жиросодержащих соединений при соблюдении полной экологической безопасности. Полученны положительные результаты при использовании комплексов на основе политриметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфата, доказана его эффективность и целесообразность применения на объектах ОАО «Волгомьсотолторг».

**Третья** глава соответствует экспериментальной части, в которой приведены методики синтеза используемых в работе мономеров, проведения матричной полимеризации в мицеллярных растворах ПАВ, исследования комплексообразования мономер (полимер) – ПАВ, определения критической концентрации мицеллообразования и критической концентрации ассоциации ПАВ. Подробно описана методика оценки практического использования комплексов для очистки сточных вод от жиросодержащих веществ. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных

приборов и физико-химических методов анализа, среди которых УФ-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия спиновых зондов, малоугловое рассеяние нейтронов, статическое и динамическое светорассеяние, капиллярная и ротационная вискозиметрия, что подчеркивает высокий экспериментальный уровень работы.

При рассмотрении диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний. Основные из них я считаю целесообразным отметить.

1. Исследования, направленные на лиофилизацию полимеров с целью расширения области существования водорастворимых комплексов путем сополимеризации, представляются очень интересными и многообещающими, однако соответствующий раздел, по моему мнению, не вписывается в общую канву диссертационной работы. Этот раздел без ущерба общей концепции мог бы быть исключен из повествования. Тем более, не вполне понятно, какой из сомономеров был использован при сополимеризации с П-1 – акриламид (текст диссертации, стр. 179) или винилацетат (табл. 2.26).
2. Автором успешно синтезированы водорастворимые комплексы полиэлектrolит – ПАВ, обогащенные ионами последних, что обуславливает их высокую солюбилизующую способность по отношению к органическим соединениям, при этом синтезированные полиэлектrolитные комплексы являются эффективными реагентами для водоочистки от эмульгированных органических веществ. В разделах 7 автореферата и 2.9 диссертации описываются исследования по водоочистке комплексов, полученных смешением *готовых* полиэлектrolитов и ПАВ. Проводились ли аналогичные испытания для «матричных» комплексов?
3. Не могу согласиться с оценкой лиофилизирующей способности полиэлектrolитов по соотношению атомов кислорода и углерода. Этот простой, по мнению автора, подход целесообразно было бы исключить из диссертации. В рамках этого «правила» поли-N-винилпирролидон с отношением  $O/C = 0.17$  в воде растворяться не должен, а полилактид с отношением  $O/C = 0.67$  можно отнести к сверхгидофильному полимеру. В реальности – с точностью «до наоборот». Здесь же отмечу недопустимость выражения «полярные и неполярные атомы». Они не могут ни теми не другими по определению.

4. В разделах 2.6 диссертации и 5 автореферата представлены результаты по определению молекулярно-массовых характеристик полиэлектролитов методом СРС. Как можно объяснить различные значения среднемассовой молекулярной массы полимеров, полученных «традиционным» методом Зимма (табл. 2 автореферата) и с использованием «обращенных» диаграмм (табл. 4 автореферата)? Значения  $M_w$  для условия  $[M]/[ДДС] = 5$  различаются в 2-2.5 раза.
5. Затрудняет восприятие работы опечатки в тексте автореферата и диссертации. В табл. 4 автореферата в названии указан мономер М-ЭБ, в самой таблице – М-МС. В табл. 2.19 диссертации приведены молекулярно-массовые характеристики только одного полимера (на основе М-ЭБ), хотя в тексте речь идет об «остальных синтезированных полимерах». На стр. 31 автореферата указаны оптимальные условия  $[ДДС] = 0.2-0.3$  моль/л,  $0.5 \leq [М-МС]/[ОС] \leq 2$ , какое ПАВ в данном случае имелось в виду?

Однако указанные замечания не снижают научную значимость полученных диссертантом результатов и не влияют на положительную оценку работы.

Диссертация Шулевич Ю.В. представляет собой завершенное систематическое исследование, в котором разработано новое научное направление в области химии высокомолекулярных соединений – реализация одновременного контроля молекулярной массы и полидисперсности полиэлектролитов путем проведения матричной полимеризации ионогенных мономеров в водных растворах в присутствии мицелл противоположно заряженного ПАВ, выполняющих функцию матриц.

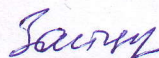
Результаты и выводы диссертации достоверны, научная новизна и практическая значимость очевидны, результаты работы опубликованы в профильных журналах и апробированы на многочисленных конференциях, получено 2 патента на изобретение. Автореферат отвечает содержанию диссертации.

На основании изложенного, диссертационная работа Шулевич Юлии Владимировны по своей **актуальности, научной и практической значимости** удовлетворяет требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Рос-

сийской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

10 декабря 2016 г.

Заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений  
и коллоидной химии химического факультета  
федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им.Н.И.Лобачевского»,  
доктор химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные  
соединения), доцент

 Зайцев С.Д.

Зайцев Сергей Дмитриевич

Почтовый адрес:

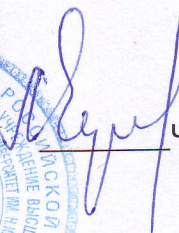
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Телефон: (831) 4623235

E-mail: [szay@inbox.ru](mailto:szay@inbox.ru)

Подпись Зайцева С.Д. удостоверяю  
Ученый Секретарь ННГУ





Черноморская Л.Ю.