

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Ежовой Анны Алексеевны** на тему «Формирование межфазных адсорбционных слоев на поверхности полимерно-мономерных частиц при гетерофазной полимеризации в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» и 02.00.11. – «Коллоидная химия» (химические науки).

Синтез полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам требует умения управлять не только процессом полимеризации от начала зарождения полимерно-мономерных частиц до полной конверсии мономера, но и устойчивостью гетерофазной системы в процессе синтеза.

Эти проблемы решаются путем применения новых видов нерастворимых в воде ПАВ, использование которых позволяет влиять на топохимию процесса полимеризации, формирование межфазных адсорбционных слоев, диаметры частиц и устойчивость реакционной системы, а следовательно и получение полимерные частицы с высоким содержанием полимера в них. Поэтому диссертационная работа Ежовой А.А. по поиску новых эффективных ПАВ для синтеза полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам и большими диаметрами является актуальной.

Диссертация посвящена изучению коллоидно-химических свойств новых функциональных кремнийорганических ПАВ различного строения, кинетических закономерностей полимеризации виниловых мономеров в их присутствии и топохимических особенностей процессов для изучения механизма формирования межфазных адсорбционных слоев на поверхности полимерных частиц и определения возможности синтеза полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам.

Исследования, детально описанные в диссертации, составляют основу научной новизны и практической значимости работы Ежовой А.А. как в области высокомолекулярных соединений, так и в области коллоидной химии. Анализ проведенных исследований и полученных результатов, свидетельствует о высокой

квалификации диссертанта в указанных областях.

Представление диссертационной работы по двум специальностям обосновано, так как она соответствует специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения в области исследований п.п. 3, 7, 9, 10 и специальности 02.00.11 – Коллоидная химия в области исследований п.п. 1, 4, 6.

Рецензируемая диссертация Ежовой Анны Алексеевны построена традиционно и состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Материалы диссертации изложены на 178 страницах машинописного текста, включая 25 таблиц, 83 рисунка. Список литературы содержит 154 наименования.

Во **введении** (стр. 4-9) обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована ее цель, научная новизна и практическая значимость.

Открывающий диссертацию **«Литературный обзор»** (стр. 10-32) производит хорошее впечатление. В этой небольшой по размерам главе диссертант критически проанализировал и систематизировал многочисленные данные, касающиеся особенностей механизма и топохимии гетерофазной полимеризации. Автором четко описаны различные механизмы формирования полимерно-мономерных частиц при проведении процесса в присутствии водорастворимых ПАВ и показал принципиальные отличия гетерофазной полимеризации в присутствии нерастворимых в воде ПАВ от известных в литературе. Результаты такого систематического анализа известных данных позволили диссертанту четко сформулировать цель и задачи диссертационной работы и продемонстрировать достоинства и перспективность кремнийорганических ПАВ в процессах гетерофазной полимеризации для получения устойчивых полимерных суспензий в широком интервале значений диаметров частиц, с высоким содержанием полимера в них и узким распределением по размерам.

Во **второй главе** – **«Экспериментальная часть»** (стр. 33-61) представлен перечень исходных веществ и их характеристики. Описаны используемые методы исследований коллоидно-химических свойств ПАВ, термодинамических свойств системы полимер-ПАВ, характеристик полученных полимерных суспензий, а также способ проведения гетерофазной полимеризации виниловых мономеров.

В **третьей главе** – **«Результаты и их обсуждение»** (стр. 62-159) изложены основные результаты диссертационной работы Ежовой А.А. В первом разделе этой

главы диссертации рассмотрены коллоидно-химические свойства нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ на границе толуольный раствор ПАВ/вода методом Вильгельми, исследованы устойчивость исходных эмульсий мономеров в присутствии кремнийорганических ПАВ и/или полимера, а также конформационные переходы кремнийорганических ПАВ методом Ленгмюра-Блоджетт и микроскопией под углом Брюстера. Анализ полученных результатов показал, что кремнийорганические ПАВ гребнеобразного строения характеризуются большей поверхностной активностью, чем ПАВ димерного строения. Показано, что исходная эмульсия стабильна только при перемешивании, однако в присутствии смеси ПАВ и полимера, устойчивость эмульсии возрастает. В модельных условиях было показано, что кремнийорганические ПАВ способны формировать складчатые структуры на межфазной границе.

Несовместимость ПАВ и образующегося полимера подтверждена исследованиями термодинамических свойств системы полимер-ПАВ, которая изложена во втором разделе третьей главы диссертации. В результате были построены фазовые диаграммы взаимодиффузии исследуемой системы и показано, что они характеризуются верхней критической температурой растворения.

Диссертант впервые установил, что полимеризация мономеров с различной растворимостью в воде, таких как стирол, метилметакрилат, бутилакрилат, бутилметакрилат, винилацетат, глицидилметакрилата в присутствии кремнийорганических ПАВ разного строения характеризуется общими закономерностями. В их присутствии скорость полимеризации практически не зависит от концентрации ПАВ, она уменьшается с ростом концентрации мономера и зависит в степени 0,5 от концентрации инициатора.

Анализ просвечивающей электронной микроскопии полимерных микросфер, полученных в присутствии кремнийорганических ПАВ, и теоретические расчеты позволили показать, что полимерные микросферы имеют сложную высокоорганизованную внутреннюю структуру, где молекулы кремнийорганических ПАВ сосредоточены на поверхности частиц.

Совокупность полученных данных позволила сформулировать гипотезу о формировании межфазных адсорбционных слоев на поверхности полимерных частиц, которая принципиально отличается от гипотезы о формировании

межфазных адсорбционных слоев в присутствии водорастворимых ПАВ. Высокую прочность межфазных адсорбционных слоев диссертант подтверждает получением устойчивых полимерных суспензий с диаметрами до 2,4 мкм при содержании полимера ~30÷50%.

Все вышеизложенное составляет **научную новизну** рецензируемой работы.

Практическая значимость диссертационной работы Ежовой А.А. состоит в том, что синтезируемые полимерные микросферы могут быть рекомендованы для создания диагностических тест-систем, поскольку они соответствуют требованиям предъявляемым к носителям биолигандов. На основании проведенных исследований можно рекомендовать кремнийорганические ПАВ для применения в производстве каучуков и латексов.

Основные результаты диссертации опубликованы в 22 печатных работах, в том числе 6 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК, 14 тезисов докладов на международных и российских конференциях и 2 патента РФ на изобретения. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основное содержание диссертации.

По диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**:

1. Трудно согласиться с утверждением автора на стр.110 о том, что «уменьшение молекулярной массы полимеров и рост диаметра частиц связано с увеличением вероятности обрыва в частицах большего размера, поскольку в них проникает больше одного радикала». Откуда автору известно о том, что в большие по размерам частицы проникает больше одного радикала?

2.Оппонент не согласен с трактовкой результатов изучения изотерм поверхностного потенциала и поверхностного давления при сжатии пленок Ленгмбра как следствие конформационных изменений силоксановой цепи на межфазной границе (стр. 87-88). По мнению диссертанта до начала полимеризации макромолекулы ПАВ находятся на границе мономер-вода в *плоском состоянии* с ориентированным в водную фазу гидрофильными группами. После инициирования полимеризации с увеличением молекулярной массы полимера (Как может увеличиться молекулярная масса в микроблочной полимеризации, разве это не цепной процесс?!) кремнийорганическая цепь переходит из плоского состояния в спиральные структуры или бислои с сохранением ориентации гидрофильных групп

в водную фазу. Дальнейший рост молекулярной массы полимера (!) приводит к деформации спиралей (почему рост молекулярной массы и почему он деформирует спираль?) и формированию складчатых слоев молекул ПАВ на границе раздела полимер-вода. Формирование *трехмерных* (!) структур на межфазной границе ПМЧ обеспечивает их высокую агрегативную устойчивость».

Во-первых, из приведенного следует, что молекулярная масса растет с конверсией, что возможно только в случае гелевого эффекта.

Во-вторых, что за трехмерные структуры образуются на границе раздела?

3. Непонятен термин «концентрация ПАВ в исходной эмульсии» (стр. 112), скорее мономере, диспергированном в водной фазе. Здесь же не понятно, почему с ростом концентрации ПАВ уменьшается степень диспергирования мономера, казалось бы должно быть наоборот?!

4. Удивляет описание топохимии процесса (стр. 125) «... образующийся на границе раздела фаз в поверхностном слое полимер с молекулярной массой $\sim 10^6$, выпадает (куда? почему? Ведь он растворим в мономере), так как вода является осадителем (!) полимера». Что вода осаждает полимер из раствора в мономере?!

5. Хотя диссертация в целом оформлена хорошо, в ней встречаются отдельные неточности. Например, после рис. 3.4 на стр. 65 следует рис. 7 и последующие с номерами > 8. А где рис. 3.5 и 3.6 (или просто 5 и 6 по новой нумерации?). Чем отличается твердое состояние полистирола от стеклообразного в областях II и III на рис. 26 (стр. 98).

Сделанные замечания не снижают научную и практическую значимость и не нарушают положительного впечатления о диссертации Ежовой А.А., являющейся законченным исследованием, выполненным на высоком научном уровне.

По актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости диссертационная работа Ежовой А.А. соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.). Результаты работы соответствуют паспортам специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения в области исследований п.3, 7, 9, 10 и 02.00.11. – Коллоидная химия в области исследований п. 1, 4, 6. Диссертационная работа Ежовой А.А. соответствует

требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г.). Диссертант Ежова Анна Алексеевна несомненно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения и 02.00.11 – Коллоидная химия (химические науки) за установление закономерностей гетерофазной полимеризации виниловых мономеров в присутствии водонерастворимых функциональных кремнийорганических ПАВ, за разработку на этой основе методов получения монодисперсных полистирольных и полиакрилатных суспензий, рекомендованных в качестве носителей биоматериалов и стабилизаторов синтетических латексов и каучуков.

Официальный оппонент
доктор химических наук, профессор,
и.о. заведующего кафедрой
химической технологии пластических масс
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»
Киреев Вячеслав Васильевич

г. Москва, Миусская пл. д. 9
kireev@muctr.ru
(499)978-91-98

Подпись профессора В.В. Киреева заверяю
Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева



Н.К. Калинина

01.03.2019