

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Сеньчуковой Анны Сергеевны на тему: «Влияние топологии макромолекул на конформацию, гидродинамические и оптические свойства полимеров в растворах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности

### 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Изучение связи между химической структурой и физическими свойствами макромолекул в разбавленных растворах является одной из главных задач физико-химии высокомолекулярных соединений. Прогнозирование свойств полимеров крайне важно при создании на их основе функциональных материалов с заданными характеристиками. В связи с этим актуальность диссертационной работы А.С. Сеньчуковой, направленной на выявление влияния различной топологии макромолекул (линейные, сшитые и разветвленные структуры) на комплекс их физико-химических характеристик в растворах, сомнений не вызывает.

В качестве объектов исследования были выбраны: гомологический ряд линейного высокомолекулярного поли-2,5(6)-бензимидазола (*6 образцов* АБПБИ-(1–6)), сшитые полимеризованные мицеллы на основе поли(N-акрилоил-11-аминоундекановой кислоты) (ПААУ-Н) и ее солевой формы (ПААУ-Na) (*всего 13 образцов*, включая контрольные несшитые) и сверхразветвленный пиридилфениленовый полимер (*2 образца* СРПФП1 и СРПФП2). Подробно изучены гидродинамические (коэффициент поступательной диффузии, характеристическая вязкость, константа седиментации), оптические и электрооптические свойства данных полимеров и полимерных систем на их основе.

Диссертационная работа изложена на 103 страницах и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы (118 наименования) и приложения ( $^1\text{H}$  ЯМР спектр СРПФП2).

В первой главе автор приводит основную информацию об использованных в работе экспериментальных методах и их значимости для анализа исследуемых полимерных систем.

В главах 2–4 подробно представлены собственные результаты Анны Сергеевны:

- впервые исследованы конформация и молекулярные свойства полибензимидазолов в широком диапазоне молекулярных масс в комплексном растворителе, состоящем из ДМСО, метанола и гидроксида калия. Определены значения равновесной жесткости  $A$  (длина сегмента Куна) АБПБИ с использованием современных теорий поступательного и вращательного трения макромолекул (построение Грея-Бломфельда-Хирста, построение Кови-Байотера, построение Флори-Фокса, а также теория Ямакава) в растворах с учетом термодинамического качества растворителя;
- установлено влияния внутри- и межмолекулярных «сшивок» в гребнеобразных полимерах на конформацию, оптические и электрооптические свойства макромолекул ПААУ-Н и ПААУ-Na. Показано, что введение сшивающего агента (N,N'-метилден-бис-акриламида) в макромолекулы ПААУ приводит к образованию внутримолекулярных и межмолекулярных связей. При этом доля частиц,

содержащих межмолекулярные связи, возрастает с увеличением концентрации сшивающего агента в реакционной смеси (при постоянной концентрации мономера). Повышение концентрации мономера в процессе синтеза также способствует появлению частиц с межмолекулярными связями. Показано, что размеры ПААУ с внутримолекулярными сшивками практически аналогичны размерам несшитых макромолекул в растворах;

- исследованы конформационные и гидродинамические характеристики фракций СРПФП в разбавленных растворах методами динамического рассеяния света, ультразвуковой седиментации и гель-проникающей хроматографии.

Полученные результаты значимы для развития фундаментальных представлений о гидродинамических, оптических и электрооптических свойствах макромолекул различной архитектуры. Установленные в работе закономерности поведения линейных, сшитых и разветвленных полимеров дают возможность прогнозировать области их практического применения, в частности, для создания новых материалов.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её практическая значимость и выводы существенных замечаний не вызывают. Содержание диссертации А.С. Сеньчуковой полностью соответствует специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

По работе есть следующие вопросы:

1. Почему концентрация сшивающего агента для образца сПААУ-500 составила 5 и 15 % мол., тогда как для остальных образцов сПААУ-50 и сПААУ-20 1 и 5% мол. (табл. 3.1.1)? Логичным было бы провести сравнение полимерных систем, полученных в одинаковых условиях?
2. На стр. 53 автор пишет «Различие значений  $s_0$  для ПААУ-Н-500 и ПААУ-На-500 можно объяснить высокой полидисперсностью образца ПААУ-500». Почему для несшитых образцов ПААУ не исследовали молекулярно-массовые характеристики, в частности, полидисперсность, с помощью ГПХ?

Замечания по диссертационной работе:

1. На стр. 52 автор пишет «Концентрационные зависимости обратных коэффициентов седиментации ( $s^{-1}$ ) являются линейными (Рис. 3.2.2)». Однако на рисунке 3.2.2 представлены концентрационные зависимости коэффициентов седиментации ПААУ-На-500, ПААУ-Н-500, ПААУ-Н-50 всего по трем точкам. Корректнее было бы провести большее число экспериментов.
2. В диссертации не хватает комплексного сравнительного анализа свойств всех изученных полимерных систем. Уместным было бы привести до выводов отдельную главу, например, с таблицей с наиболее важными экспериментальными данными, из которой следовало бы сравнение свойств линейных, сшитых и разветвленных полимеров, а также влияние на полученные характеристики условий среды.

Указанные вопросы и замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов и итогов работы. Последние основаны на тщательных экспериментальных данных,

обобщениях, как собственных данных, так и имеющихся в литературе. Публикации отражают основное содержание работы. Материалы диссертации опубликованы в 4 статьях в журналах WoS и Scopus и тезисах 7 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Диссертация Сеньчуковой Анны Сергеевны на тему «Влияние топологии макромолекул на конформацию, гидродинамические и оптические свойства полимеров в растворах» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 г. № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Сеньчукова Анна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета,  
доктор химических наук, доцент по специальности,  
профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений  
Института химии СПбГУ

22.08.2022 г. \_\_\_\_\_ Исламова Регина Маратовна

