

Отзыв

Председателя диссертационного совета Касьяненко Нины Анатольевны 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.

Диссертационная работа Анны Сергеевны Сеньчуковой посвящена изучению конформационных параметров макромолекул различной архитектуры в растворе и выявлению связи между молекулярными характеристиками таких полимеров и их физико-химическими свойствами. Разветвленные полимеры различной структуры активно синтезируются для использования в самых разных областях современных технологий. Изменение топологии полимеров может влиять на их растворимость в различных растворителях, на гидродинамические и функциональные свойства. Выявление важных закономерностей, которые могут позволить прогнозировать влияние особенностей синтеза на архитектуру макромолекул и влияние этой архитектуры на ожидаемые технологические характеристики новых полимеров с возможностью их направленной модификации является важной и актуальной задачей.

Новизна проведенного исследования заключается, в первую очередь, обоснованным выбором объектов исследования – полимеров с последовательно изменяемой архитектурой. В работе анализируются конформационные характеристики и физико-химические свойства трех типов полимеров: линейных макромолекул, сшитых полимерных цепей, сверхразветвленных макромолекул со сложной топологией. Исследование конформационных характеристик указанных полимеров сопровождается продуманным выбором соответствующего растворителя. В частности, впервые исследованы конформация и молекулярные свойства полибензимидазолов в широком диапазоне молекулярных масс в составном органическом растворителе, исследованы конформационные и гидродинамические характеристики гомологического ряда полифениленов сложной разветвленной архитектуры (фракций сверхразветвленного полифенилпиридина в разбавленных растворах).

Осуществление комплексного подхода к изучению конформации и физических свойств полимерных систем при обоснованном подборе состава растворителя позволило Сеньчуковой А. С. получить новые ценные результаты. Степень обоснованности научных положений, сформулированных выводов и рекомендаций, представленных в работе, высока. Достоверность полученных экспериментальных данных, заключений, представленных в работе результатов анализа подтверждается использованием взаимодополняющих методов, непротиворечивостью приведенных результатов. Основные результаты работы

Сеньчуковой А. С. были представлены и обсуждены на Всероссийских и международных конференциях, а также опубликованы в виде научных статей в рецензируемых авторитетных журналах.

Диссертация состоит из следующих разделов: Введения, четырех глав, Выводов, Приложения и Списка цитируемой литературы. Полученные в работе экспериментальные данные представлены в виде рисунков и таблиц. Во Введении отмечены актуальность темы исследования, новизна полученных данных, сформулированы задачи проведенного исследования и положения, выносимые на защиту. Здесь же приведен список публикаций автора.

Глава 1 содержит краткое описание используемых в работе методов исследования. В ней приведены теоретические основы использованных в работе экспериментальных методов и отмечена современная значимость исследуемых полимерных систем. Набор используемых экспериментальных методов (вискозиметрия, упругое рассеяние света в растворах полимеров, динамическое светорассеяние, скоростная седиментация, электрическое и динамическое двойное лучепреломление в растворах полимеров, ЯМР, гель-проникающая хроматография, денситометрия) позволяет успешно решать поставленные в работе задачи. В работе для анализа свойств полимерных систем используются уравнение Марка-Куна-Хаувинка и гидродинамический инвариант, сведения о которых также приведены в Главе 1. Наконец, в конце главы отмечается значимость исследуемых полимерных систем для развития топливных элементов, рассмотрена особенность полимеризации амфифильных мономеров, проанализированы некоторые свойства сверхразветвленных полимеров и методы их исследования.

В Главе 2 рассмотрены конформационные и гидродинамические характеристики полибензимидазола в органическом трехкомпонентном растворителе. Глава включает описание синтеза поли-2,5(6)-бензимидазола, определение молекулярных характеристик образцов, рассмотрение их конформационных параметров с учетом объемных эффектов, в предположении о термодинамически идеальных условиях с высоким вкладом эффектов протекания, а также в случае неидеальных растворов протекающих клубков.

Глава 3 содержит экспериментальные результаты о молекулярных характеристиках сшитых полимеризованных мицелл, анализ полученных данных.

Глава 4 посвящена изучению конформации и гидродинамических свойств разветвленных фенилениридиновых полимеров, в том числе сверхразветвленного пиридилфениленового полимера.

Изложение экспериментальных результатов, полученных в диссертационной работе, и их обсуждение заканчивается разделом Выводы.

Список цитируемой литературы содержит 118 наименований. В Приложении приведены спектры ЯМР некоторых систем.

В диссертационной работе в результате всестороннего изучения конформационных параметров и свойств ряда полимеров получены основные характеристики макромолекул (гидродинамический радиус, характеристическая вязкость, коэффициенты поступательной и вращательной диффузии, молекулярная масса). Получены коэффициенты для соотношения Куна-Марка-Хаувинка и выявлена корреляция их значений с конформацией и архитектурой макромолекулярных систем в растворах.

При знакомстве с диссертацией возникли некоторые замечания и вопросы:

1. При всей информативности первой главы диссертации обращает на себя внимание отсутствие глубокого анализа полученных ранее данных и заключений о гидродинамических и конформационных свойствах полимеров подобного строения – разветвленных и сшитых, о существующих теоретических подходах к описанию их конформационных свойств. Хотя в работе и присутствует ряд ссылок по этому вопросу, этот вопрос освещен недостаточно полно.
2. В работе присутствуют не вполне удачные фразы, а в ряде случаев отсутствует важная информация. В частности, представление автокорреляционной функции напряженности электрического поля рассеянного света в виде единственной экспоненты справедливо только для монодисперсных невзаимодействующих частиц и неприменимо для полимеров. Хотя ниже указывается особенность для полидисперсных систем, но в представленном виде изложение в диссертации не вполне корректно. Нет данных о величинах градиентов скорости при измерении вязкости растворов, константа (параметр) Флори в выражении 1.6.6, строго говоря, зависит от качества растворителя и от жесткости макромолекул.
3. Не всегда присутствуют ссылки на источники, из которых в работе берется информация. В частности, приведенная величина $b=2$ на стр. 21 для сильно заряженных полиэлектролитов не подтверждается при исследовании ДНК.
4. В какой все-таки мере изучаемый в работе набор полимеров сложной архитектуры может быть отнесен к полимерам-гомологам?
5. На рис. 2.3.1 обращает на себя внимание большой разброс экспериментальных точек. Вместе с тем, ни в тексте, ни в таблице не указана погрешность измерений. При анализе системы с объемными эффектами не произведена их оценка. Какова все-таки жесткость АБРБИ?
6. Как можно объяснить вывод, что размеры ПААУ со сшивками равны размерам несшитых молекул (стр. 86)?

Высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы.

Диссертационная работа А. С. Сеньчуковой является законченным исследованием, которое дало ценные сведения о молекулярных характеристиках различных полимерных систем и расширило представления о влиянии топологии макромолекул на их гидродинамические свойства. Полученные в диссертации результаты имеют важное значение для развития фундаментальных представлений о гидродинамических, оптических и электрооптических свойствах полимеров различной архитектуры. Результаты изучения молекулярных свойств разветвленных макромолекул могут быть использованы для создания новых соединений и материалов, при анализе сложных полимеров.

Диссертация Сеньчуковой Анны Сергеевны Ф.И.О. на тему: «Влияние топологии макромолекул на конформацию, гидродинамические и оптические свойства полимеров в растворах» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а 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 диссертанткой не нарушены.

Председатель диссертационного совета,
д.ф.-м.н., профессор кафедры молекулярной
биофизики и физики полимеров,
профессор Касьяненко Нина Анатольевна



23 августа 2022 г.