

## ОТЗЫВ

на диссертацию Сеньчуковой Анны Сергеевны «Влияние топологии макромолекул на конформацию, гидродинамические и оптические свойства полимеров в растворах», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Сеньчуковой А.С. посвящена изучению влияния последовательного изменения сложности топологии макромолекулярных структур на комплекс их физико-химических характеристик в растворах. Актуальность данной работы не вызывает сомнений, поскольку получение основных гидродинамических характеристик для растворов полимеров необходимы для их дальнейшего практического применения, а полученные скейлинговые соотношения являются основой для последующей характеристики макромолекул.

Полученные результаты представляют несомненный научный интерес. В ходе выполнения работы были исследованы три гомологических ряда полимеров различной топологии от простого (линейного полимера) до более сложных структур таких как сшитые и сверхразветвленные. Были получены скейлинговые зависимости основных гидродинамических параметров (коэффициент поступательной диффузии, характеристическая вязкость, константа седиментации), исследованы оптические и электрооптические свойства полимерных систем.

Работа состоит из четырех глав. Первая глава посвящена теоретическому описанию физических основ экспериментальных методов. Данная глава является необходимой для понимания физических основ некоторых методик, в частности, таких как двойное лучепреломление в потоке и в электрическом поле. Так же в первой главе представлен довольно полный срез современной проблематики в исследовании представленных полимеров, а также возможные области их практического применения. Стоит также отметить, что теоретическая часть не превалирует над основной и не перегружена излишней детализацией.

Во второй главе описано исследование поли-2,5(6)-бензимидазол (АБПБИ) – полимера с наиболее простой архитектурой. Полученные уравнения Марка-Куна-Хаувинка для характеристической вязкости и коэффициента диффузии, что, несомненно, облегчит изучения данных полимеров в дальнейшем. Стоит отметить, что исследования были проведены в органическом растворителе, что является практически значимым, так как АБПБИ является потенциальной основой для матрицы в топливных элементах. В



главе детально обсуждаются конформационные характеристики полимера и проведены оценки равновесной жесткости его макромолекул с использованием разных теоретических подходов. Такие оценки представляются актуальными, принимая во внимание относительно невысокую равновесную жесткость полимера и сложный многокомпонентный характер использованного растворителя.

В третьей главе исследованы полимеры более сложной архитектуры, такие как сшитые поли-N-акрилоил-11-аминоундеканат натрия (сПААУ-Na) и поли-N-акрилоил-11-аминоундекановая кислота (сПААУ-H). Методами гидродинамики были исследованы серии полимеров в различных средах (органической и водной), а также проведен анализ наличия внутри- и межмолекулярных сшивок в макромолекулах при вариации концентрации мономера и сшивающего агента при синтезе. Также данные системы исследованы методами динамического и электрического двулучепреломления и проведен сравнительный анализ полученных результатов. Продемонстрирована хорошая корреляция данных, полученных гидродинамическими и оптическими (электрооптическими) методами.

В последней (четвертой) главе изучены характеристики макромолекул сверхразветвленного пиридилфениленового полимера в растворах. В данной главе хотелось бы особо отметить выполненное диссертантом фракционирование исходных образцов, что существенно повышает качество полученных результатов; кроме того, в работе эта процедура детально описана, что представляет дополнительный интерес для разветвленных полимерных систем, фракционирование которых, как правило, является очень сложной задачей. Методом ЯМР показано, что степень ветвления полученных фракций постоянна, что принципиально важно для дальнейшей интерпретации результатов. Получены соотношения Марка-Куна-Хаувинка, для основных гидродинамических параметров, таких как характеристическая вязкость, коэффициенты поступательной диффузии и седиментации. Проведен анализ всех экспериментальных данных и на их основе предложена теоретическая модель (сплюснутый эллипсоид), которая удовлетворительно описывает как конформационные, так и гидродинамические характеристики сверхразветвленных макромолекул полипиридилфениленов.

Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, получен большой массив данных с использованием современных методик, а выводы на их основе представляют научную ценность.



Вместе с тем, в процессе ознакомления с работой возникают следующие вопросы и замечания:

1. Исследование гидродинамических характеристик линейного поли-2,5(6)-бензимидазола (АБПБИ) выполнены в сложном, составном растворителе. Насколько можно быть уверенным, что в данном растворителе полностью отсутствуют полиэлектролитные эффекты? Линейность зависимостей приведенной вязкости от концентрации полимера является необходимым, но не достаточным условием для такого утверждения. Если зарядовые эффекты все же присутствуют, как это отразится на проведенных оценках равновесной жесткости макромолекул АБПБИ?
2. Почему оценки коэффициентов вращательной диффузии для сПААУ-Na и сПААУ-H, полученные различными методами так сильно различаются? Можно ли каким-либо способом достигнуть только внутримолекулярной сшивки в исследованных системах.
3. Построение соотношений типа Марка-Куна-Хаувинка и дальнейший анализ показателей степени в соответствующих выражениях строго говоря справедлив лишь для гомологических рядов линейных полимеров. На каком основании диссертант использует данный подход при анализе макромолекул сверхразветвленного пиридилфениленового полимера в растворах? Что дает основание полагать, что изученные фракции можно считать гомологами?

Сделанные выше замечания не являются принципиальными и не влияют на высокую оценку работы.

Диссертационная работа 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 № 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 специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений  
химического факультета  
Белорусского государственного университета  
доктор химических наук, профессор  
код специальности: 02.00.06 – высокомолекулярные соединения  
Костюк Сергей Викторович

