

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

Полимеры сложной архитектуры являются основным предметом исследований в области химии и физики макромолекул. Это обусловлено рядом фундаментальных проблем, связанных с пониманием процессов самосборки как в растворе, так и в массе и пониманием факторов, контролирующих процессы микрофазового разделения. Благодаря быстрому прогрессу такие объекты сейчас являются основными кандидатами для создания нового поколения материалов, в которых решающую роль будут играть конкретные наноструктуры. При этом особую важность приобретает развитие методов анализа молекулярных характеристик разветвленных и частично сшитых полимеров, что позволяет целенаправленно варьировать структуру, жесткость, степень ветвления синтезируемых объектов и оптимизировать целевые свойства полимерных материалов.

В связи с этим диссертационная работа Сеньчуковой А.С., в которой получены сведения о влиянии последовательного изменения сложности топологии макромолекулярных структур на комплекс их физико-химических характеристик в растворах **является актуальным исследованием.**

Диссертационная работа Сеньчуковой А.С. изложена на 103 страницах, состоит из введения, четырех глав, изложение теоретических и экспериментальных методов, использованных автором, основные результаты и их обсуждение, выводы и список использованных источников (118 наименований).

Анализ содержания работы.

Во введении автором поставлены цели и задачи исследования, сформулирована актуальность темы исследования, описывается научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены методы исследования полимеров в растворе, в частности статическое и динамическое светорассеяние, эффект Керра, двойное лучепреломление с потоке, методы седиментации и исследование вязкостных характеристик. Кратко описаны также методы ЯМР, ГПХ и ряд других методов исследования полимеров в растворе. Проанализирована

также актуальность изученных полимерных систем для различных областей науки и техники.

Вторая глава посвящена синтезу и анализу как молекулярно-массовых, так и гидродинамических характеристик полибензимидазола. Достаточно подробно описаны способы синтеза полимеров. По результатам комплексного исследования молекулярно-массовых и гидродинамических характеристик растворов полимеров автор делает обоснованные заключения о равновесной жесткости макромолекулы и важности учета как эффектов протекания, так и эффектов набухания клубков.

В третьей главе представлены основные результаты, полученные автором при изучении конформационных характеристик частично сшитых мицелл поли-11-акрилоиламидоундеканата натрия и соответствующей поликислоты. Описаны методы синтеза и выделения целевых полимеров в кислотной и солевой формах, определены молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров в зависимости от степени сшивки. В рамках теории гидродинамического инварианта проверена взаимная непротиворечивость полученных гидродинамических данных. По мнению оппонента, наиболее интересным выводом этой части работы является предсказание условий получения внутри- и межмолекулярно сшитых мицелл, что, несомненно, открывает новые возможности в синтезе наночастиц заданного размера.

В четвертой главе приведены результаты анализа поведения в растворах гиперразветвленных полипиридилфениленов. Автором показано, что определенные гидродинамические параметры для фракций гиперразветвленного пиридилфенилена и данные, полученные ранее для дендримеров пиридилфенилена, во-первых, хорошо согласуются, а во-вторых, занимают промежуточное положение между линейными зависимостями, характеризующими гидродинамический объем полностью компактной разновидности полимера (дендримеры и глобулярные белки) и гибкими линейными полимерами в хорошем растворителе. Автор делает справедливый вывод, что «... исследованные сверхразветвленные полимеры можно отнести к дендритоподобным структурам, с конформационными и гидродинамическими характеристиками в разбавленных ростовых идентичными регулярным дендримерам».

В целом, предложенные в диссертации подходы открывают путь к решению проблемы получения надежных данных о молекулярно-массовых и гидродинамических характеристиках полимеров различной архитектуры и химической природы макромолекул.

Научная новизна и полученных результатов заключается в следующих полученных результатах:

Впервые исследованы конформация и молекулярные свойства полибензимидазолов в широком диапазоне молекулярных масс. Установлено влияния внутри- и межмолекулярных «сшивок» в гребнеобразных полимерах на конформацию, оптические и электрооптические свойства макромолекул - наночастиц на основе полимеров акрилоил-11-аминоундекановой кислоты в кислотной и солевой формах. Исследованы конформационные и гидродинамические характеристики гомологического ряда полифениленов сложной разветвленной архитектуры: фракций сверхразветвленного полифенилпиридина в разбавленных растворах

Практическая значимость диссертационной работы состоит в том, что полученные результаты имеют важное значение для развития фундаментальных представлений о гидродинамических, оптических и электрооптических свойствах молекул полимеров различной архитектуры. Установленные в работе закономерности поведения линейных, сшитых и сверхразветвленных макромолекул дают возможность определить сферы для их дальнейшего практического применения. Результаты изучения молекулярных свойств разветвленных макромолекул могут быть использованы для создания новых соединений и материалов для фармакологии, микроэлектроники, медицины.

Достоверность результатов, полученных в работе Сеньчуковой А.С., и **обоснованность выводов** подтверждается взаимосогласованностью полученных результатов, а так же использованием современных и общепризнанных методов (ЯМР-, ГПХ, динамическое и статическое светорассеяние, скоростная седиментация и другие) исследования полимеров.

Публикации

Работа прошла тщательную апробацию, материалы обсуждались на всероссийских и международных конференциях в качестве устных и стендовых докладов. По результатам работы опубликовано 11 работ, из них 4 статьи (2 –Q1) и 7 - тезисы докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Таким образом актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертации Сеньчуковой А.С. не вызывает сомнений. Результаты работы могут быть использованы в ряде научно-исследовательских и промышленных предприятий, например на химических факультетах Санкт-Петербургского государственного университета и Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, в Химическом институте им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, в Институте высокомолекулярных соединений РАН, в Институте нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева, в Институте химической физики РАН им. Н.Н. Семенова,

в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, в Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева.

По диссертации Сеньчуковой А.С. можно сделать следующие замечания:

1. Используемый автором для анализа молекулярно-массовых характеристик полибензимидазола растворитель (ДМСО-метанол-КОН) относится к категории «суперосновных систем» ($pK_b \sim 22$), который может, несомненно, депротонировать имидазольный цикл бензимидазола и вызывать «полиэлектrolитный эффект». Однако наличие в системе гидроксилсодержащих соединений может приводить к расщеплению, в условиях высокой основности, имидазольного цикла и образованию о-аминобензамидных фрагментов, также способных к индуцированию полиэлектролитных эффектов. К сожалению, в диссертации ничего не сказано об устойчивости полибензимидазолов в суперосновных средах.

2. Не вполне понятным представляется утверждение автора о том, что боковые цепи поли-акрилоиламидоундекановой кислоты являются анизотропными (стр.68).

3. Несколько удивительным представляется рассуждение автора относительно вида автокорреляционной функции (стр.16). Сначала автор пишет что «...автокорреляционная функция $g_1(t)$ связана с коэффициентом поступательной диффузии D_0 соотношением: $\chi_1(\chi) = \exp(-\chi^2 D_0 t)$ », из которого видно, что это экспонента. Чуть ниже следует пояснение: «..Графическое представление автокорреляционной функции приведено на рисунке 1.3.3, из которого видно, что автокорреляционная функция представляет собой убывающую экспоненту». Почему автор не удовлетворился аналитической формой осталось загадкой.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки работы. Диссертационная работа Сеньчуковой А.С. «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 является самостоятельным, законченным научно-квалификационным исследованием, в котором решена важная научно-практическая задача анализа молекулярно-массовых и гидродинамических характеристик полимеров сложной молекулярной архитектуры. По актуальности, объему материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов 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 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых

степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель - Сенчукова 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, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией «Анизотропных и структурированных полимерных систем» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
Доктор химических наук (02.00.06. химия высокомолекулярных соединений)
Доцент

ТЕНЬКОВЦЕВ Андрей Витальевич

Подпись заверяю



зам. Директора ИВС РАН

к.ф.м.н. С.В.Ларин

03.08.2022

199004, Российская Федерация г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О. д.31,
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Лаборатория анизотропных и структурированных полимерных систем

Тел.: +7(812)3235848; e-mail: avt@hq.macro.ru