

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Ильясова Леонида Олеговича
на тему: «Сетчатые полианионы и поликомплексы на их основе как
связующие природных дисперсных частиц и водоудерживающие агенты»
по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, химические
науки

Актуальность темы исследования. Диссертационная работа Ильясова Л.О. посвящена систематическому анализу свойств ряда полиэлектролитов и их воздействия на субстраты, состоящие из дисперсных природных частиц (кварцевого песка и песчаной почвы), с целью получения почвенного мелиоранта комбинированного действия. Поскольку в современном мире борьба с множественными экологическими проблемами, в том числе, с глобальной деградацией сельскохозяйственных земель, становится все более острой проблемой, появляется необходимость в разработке новых подходов к сохранению имеющихся почвенных ресурсов. В том числе, предложенный в диссертации Ильясова Л.О. подход, позволяющий сочетать связующие свойства и способность к накоплению влаги в одном полимере, позволит заметно снизить стоимость применения подобных мелиорантов и сократить количество вносимых синтетических добавок в почву. Для синтетических полимерных почвенных кондиционеров такое сочетание исследуется впервые. Описанные факторы определяют **актуальность** темы рассматриваемой диссертации.

Сформулированная во введении **цель работы** коррелирует с заявленной темой исследования и заключается в установлении взаимосвязи между свойствами сетчатых полиэлектролитов и композиционных материалов, сформированных на основе полимеров и природных дисперсных минеральных и органо-минеральных частиц, для определения критериев получения

мультифункциональных полимерных связующих. Постановка задач исследования выполнена в строгом соответствии с целью работы.

Научную новизну диссертации можно определить следующим образом: в работе впервые получен ответ на вопрос, какими структурно-механическими характеристиками (размер частиц, доля сшивающего агента, упругие свойства полимерной сетки) должен обладать сетчатый полиэлектrolит, чтобы выполнять функции как водоудерживающих агентов, так и связующих природных дисперсных частиц. А именно, автором доказано, что наиболее перспективны в данном направлении малоупругие, редкосшитые макроразмерные гидрогели. Также впервые продемонстрирована корреляция между макромолекулярными характеристиками полиэлектrolитов и механической прочностью композиционных материалов, сформированных из полимеров и частиц песка/почвы: переход от водорастворимых полиэлектrolитов линейного строения к аналогам сетчатого строения почти на порядок повышает прочность получаемых композитов.

Практическая значимость представленной работы, в первую очередь, заключается в непосредственном получении экологически безопасной полимерной рецептуры для защиты почв и песчаных грунтов от ветровой и водной эрозии и одновременного повышения их влагоудерживающих свойств. Подобные материалы способны решить многие задачи прикладного назначения, связанные со стабилизацией почв, такие как борьба с опустыниванием, сохранение плодородных сельскохозяйственных земель. Полученные результаты будут представлять большой интерес для специалистов в области почвоведения и агрокультуры.

Диссертационная работа Ильясова Л.О., изложенная на 151 странице, построена классическим образом и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов работы, выводов, заключения и списка литературы, содержащего 211 наименований. В диссертации присутствует 68 рисунков и 4 таблицы.

Во **введении** автор приводит краткую характеристику работы, включающую актуальность, степень разработанности темы, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, поставленную в исследовании цель и соответствующие ей задачи, описание объектов исследования и методологии работы, обоснование степени достоверности и апробации результатов, положения, выносимые на защиту, и сведения о публикациях, в которых описаны основные результаты работы.

Глава 1 работы представляет собой обзор литературы по теме исследования. В данном разделе автор провел сбор и анализ исторической и актуальной информации, посвященной сетчатым полиэлектролитам. Всесторонне рассмотрены возможные методы получения подобных полимеров, их фундаментальные особенности поведения в водной среде, получение интерполиэлектролитных комплексов на основе полимеров сетчатого строения. Наконец, проанализированы литературные данные, касающиеся практической стороны работы, а именно, применения полиэлектролитов, как линейных, так и сетчатых, в качестве почвенных кондиционеров: представлены данные как о фундаментальных особенностях взаимодействия полимеров с дисперсными природными частицами, так и о конкретных примерах использования полимеров в данной области. Литературный обзор дает полное представление о заявленной теме исследования, а в его последней части, исходя из проведенного анализа данных, обоснован выбор объектов и поставленных целей и задач исследования.

В **Главе 2** (экспериментальная часть) приведена информация о характеристиках коммерческих реагентов, использованных в работе, методиках синтеза микро- и макроразмерных сетчатых сополимеров, получения сетчатых интерполиэлектролитных комплексов, композиционных материалов на основе полиэлектролитов и песка или почвы, а также описаны основные экспериментальные методы изучения свойств полиэлектролитов и композиционных материалов.

Глава 3, в которой приводится описание результатов работы и их анализ, разделена на три основные части. Первая – синтез и характеристика используемых в исследовании сетчатых полианионов, а также полиэлектролитных комплексов на их основе с линейным поликатионом. Здесь подробно описываются физико-химические свойства микроразмерного сетчатого сополимера: приведено потенциметрическое титрование, позволяющее определить содержание ионогенных карбоксильных групп, результаты статического и динамического светорассеяния, из которых рассчитаны молекулярная масса, характеристический размер и степень набухания микроразмерного гидрогеля. Для серии макроразмерных сетчатых сополимеров проведен анализ состава методом ИК-спектроскопии и потенциметрического титрования и закономерностей набухания гравиметрическим методом. Приведены также данные о получении и изучении поведения интерполиэлектролитных комплексов с линейным поликатионом методами лазерного микроэлектрофореза и динамического светорассеяния.

Далее обсуждаются результаты, представляющие основную научную новизну работы: получение и изучение свойств композитов на основе песка и почвы с синтезированными ранее либо коммерческими полиэлектролитами. Смешанные полимерно-коллоидные структуры изучены с точки зрения пенетрационной прочности и способности к удержанию влаги. Здесь получен ряд результатов, достойных внимания: во-первых, переход от линейных полиэлектролитов (полиакриловой кислоты разной молекулярной массы) к сетчатому микрогелю позволяет многократно увеличить прочность защитных покрытий на основе песка и почвы. Во-вторых, малый размер частиц микрогеля не позволяет ему накапливать влагу в почве из-за конкуренции со стороны пор малого размера в самом субстрате. Для макроразмерных гидрогелей обнаружен экстремальный характер зависимости набухания от содержания сшивателя, вызванный существенным различием в упругости материалов. Наконец, показано, что малоупругий макрогель с самым низким содержанием сшивателя – это единственный образец из всех представленных в работе, который

позволяет одновременно получить прочную композитную структуру, выдерживающую воздействие водных и воздушных потоков, и увеличить влагоудерживание песчаных субстратов до уровня плодородных почв. Подраздел, посвященный композитам на основе поликомплексов сетчатых полианионов, дает понять, что единственным перспективным направлением здесь является получение анионных поликомплексов микрогеля, что позволяет заметно увеличить прочность композитов по сравнению с нативным микрогелем.

В конце главы приведен вспомогательный раздел, посвященный изучению влияния синтезированных полианионов на жизнедеятельность растений либо почвенных микроорганизмов. Отсутствие негативного воздействия предлагаемых полимерных материалов подчеркивает их экологичность, необходимую для потенциального практического применения.

Выводы и заключение к диссертации написаны в полном соответствии с поставленными задачами и полученными результатами.

Автореферат диссертации полно отражает основные положения и выводы диссертационной работы.

Результаты работы Ильясова Л.О. опубликованы в 7 научных публикациях в международных рецензируемых изданиях, содержащихся в списке ВАК и базах данных WoS и Scopus, а также в 8 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях, что подтверждает их достоверность.

Вместе с тем при анализе диссертации возникают следующие **вопросы и замечания**:

На страницах диссертации 62 - 73 в подразделах 3.1.1 и 3.1.2. главы 3, а также в подразделе 2.2.1 главы 2 описан синтез и свойства микроразмерного сетчатого сополимера N-изопропилакриламида с акриловой кислотой, а на страницах диссертации 74 - 81 в подразделах 3.1.3 и 3.1.4 главы 3, а также в подразделе 2.2.2 главы 2 описан синтез и свойства макроразмерного сетчатого привитого сополимера акриламида и акриловой кислоты с крахмалом. Жаль, то

автор оставляет без внимания закономерности этих процессов, которые не так уж и просты. По мнению оппонента, чуть большее внимание автора диссертации к этим вопросам, несомненно украсило бы работу, представляемую к защите по специальности 1.4.7, химические науки.

Растворимость в воде N-изопропилакриламида составляет 212 г/л при 20 °С, что позволяет приготовить раствор с максимально возможной концентрацией 1,86 М. Концентрация этого мономера при синтезе составила 0,27 М (6,34 г на 200 мл), что заметно меньше приведенных выше значений. Растворимость сомономера - акриловой кислоты в воде вообще высока. Мольное соотношение N-изопропилакриламида к акриловой кислоте практически 2:1, то есть сомономера в реакционной среде достаточно много. Поэтому, рассматриваемый синтез не является эмульсионной полимеризацией в классическом понимании этого термина, а является ее разновидностью. По-видимому, сополимеризация начинается в растворе, да, скорее всего, и продолжается там. Понятно, что поли - N-изопропилакриламид - полимер с нижней критической температурой растворения (примерно 32-34 °С) и, при температуре синтеза (60 °С) гомополимер N-изопропилакриламида в воде не растворяется. Однако, в результате реакции сополимеризации образуется сополимер, содержащий звенья полиакриловой кислоты, которые должны стабилизировать образующийся сополимер. Поэтому вряд ли стоит ожидать солубилизации образующихся олигомеров мицеллами ПАВ. Более того, сомономер должен менять НКТР поли - N-изопропилакриламида, в сторону ее увеличения.

Поэтому, по этой части работы возникают следующие вопросы:

Какую функцию выполняет ПАВ в этой системе? Роль дополнительного стабилизатора? Почему его количество столь незначительно, всего лишь $2,9 \cdot 10^{-5}$ моль, в мольном соотношении практически в 2000 раз меньше, чем N-изопропилакриламида? В целом, концентрация ПАВ в реакционной среде практически равна ККМ. Насколько он эффективен в этой концентрации?

Оценивалось ли изменение НКТР образующегося сополимера в результате введения звеньев акриловой кислоты в сополимере?

Автор указывает на то, что образующийся сополимер является статистическим, а каковы константы сополимеризации?

Образующийся сополимер непосредственно в процессе сополимеризации сшивается с использованием N,N - метиленбисакриламида. Оценивалась ли степень сшивки образовавшегося сополимера?

Для привитой полимеризации инициированной персульфатами характерен процесс деструкции исходного полисахарида, особенно при столь высокой концентрации персульфата калия (0,02 М). Оценивался ли этот процесс? Эта же причина может приводить к гомосополимеризации акриламида с акриловой кислотой. Оценивался ли вклад этого процесса?

Что касается изучения свойств полученных сополимеров, то, принимая во внимание сшитую структуру полимера, являются ли свойства системы (рН, степень ионизации, электрофоретическая подвижность, степень набухания и пр.), представленные на рисунках 21 - 24, 25-29, 33, 37 равновесными?

Удивляет оценка молекулярной массы сшитого сополимера методом светорассеяния. Насколько корректно использовать термин «молекулярная масса» по отношению к сшитому высокомолекулярному соединению?

Указанные замечания не затрагивают по существу высокую оценку диссертационной работы. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (по химическим наукам) а именно следующим ее направлениям – «7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов», «9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники», а также критериям,

определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ильясов Леонид Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,
профессор кафедры «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров» химико-технологического факультета
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»

Шулевич Юлия Владимировна

12.10.2023

Контактные данные:

тел.: +7(8442)248141, e-mail: shulevich@vstu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защита диссертация:

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, химические науки

Адрес места работы:

400005, г. Волгоград, пр. им. В.И.Ленина, 28

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», химико-технологический факультет, кафедра «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров»

Тел.: +7(8442)248141; e-mail: shulevich@vstu.ru

