

ОТЗЫВ

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

Потери плодородных почв вследствие эрозии под действием внешних факторов и неправильного землепользования в настоящее время представляет собой проблему глобального масштаба. Введение в почву структурообразующих полимерных связующих является одним из эффективных подходов для ее решения.

В связи с этим тема рассматриваемой диссертационной работы Ильясова Л.О. является актуальной. Ее целью является установление взаимосвязи между строением и свойствами сетчатых полиэлектролитов, а также структурно-механическими и гидрофизическими свойствами композиционных материалов, сформированных из природных дисперсных минеральных и органо-минеральных частиц и полимеров, для разработки мультифункциональных полимерных связующих.

Для достижения заявленной цели автором намечен план, включающий последовательное решение ряда экспериментальных задач, в том числе синтез объектов исследования - полиэлектролитных комплексов линейной и разветвленной структуры, их характеризацию, получение органо-минеральных композиционных материалов, исследование их свойств.

Список объектов исследования включает линейные полианионы - образцы полиакриловой кислоты со средневесовой молекулярной массой $M_w = 2,1, 100, 250, 450, 1000, 4000$ кДа; линейный поликатион полидиаллилдиметиламмоний хлорид с $M_w = 200-350$ кДа; сетчатые макромолекулярные объекты- синтезированный в работе «микроразмерный» сшитый сополимер N-изопропилакриламида и акриловой кислоты с разной степенью сшивки; синтезированные в работе водонерастворимые сшитые

сополимеры акриламида, акрилата калия и крахмала с одинаковым количеством карбоксильных групп, но разным содержанием сшивающего агента 0,04, 0,08, 0,14, 0,2, 0,4 и 1 вес.%; природные субстраты – отмытый от примесей мономинеральный кварцевый песок и связно-песчаная почва.

Новизна работы не вызывает сомнения. Она заключается в том, что впервые определены структурно-механические критерии для получения анионных сетчатых полиэлектролитов (размер частиц, доля сшивающего агента, упругие свойства полимерной сетки), способных выполнять функции как водоудерживающих агентов, так и связующих природных дисперсных частиц. Впервые выявлена корреляция между строением, макромолекулярными характеристиками и гидродинамическими свойствами полиэлектролитов, с одной стороны, и механической прочностью композиционных материалов, сформированных из полимеров и минеральных или органо-минеральных дисперсных частиц, с другой. Впервые установлено, что влагоудерживающие свойства микроразмерных сетчатых полиэлектролитов, внесенных в дисперсный субстрат, контролируются размерами частиц гидрогелей, а также размером и распределением по размерам твердых частиц вмещающей матрицы. Установлено, что зависимость свойства влагоудерживания для макроразмерных сетчатых полиэлектролитов в дисперсном субстрате от содержания сшивающего агента в макрогеле имеет экстремальный характер. Установлено, что малоупругие, легко деформируемые гидрогели наиболее перспективны для структурирования природных частиц и сохранения в них влаги.

Практическая значимость работы безусловна. Она заключается в том, что: 1) разработаны подходы к улучшению механических и гидрофизических характеристик слабоструктурированных природных субстратов с высоким содержанием песка и низкими водоудерживающими свойствами; 2) разработаны экологически безопасные рецептуры, обеспечивающие защиту почв и песчаных грунтов от ветровой и водной эрозии и повышение их водоудерживающих свойств. Результаты работы могут быть использованы на

практике для решения широкого круга задач, включая борьбу с опустыниванием, стабилизацию пахотных почв, и т.п.

Положения, выносимые на защиту, отражают ключевые полученные результаты для всех изученных в работе объектов.

Рассматриваемая диссертационная работа включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, выводы и список цитируемой литературы (211 наименований). Работа изложена на 151 страницах, содержит 68 рисунков, 4 таблицы.

Во введении обоснована актуальность тематики исследования, сформулирована практическая и теоретическая значимость результатов работы, сформулированы научная новизна, цель и задачи диссертационной работы, указаны выбранные объекты и методы исследования; выделены положения, выносимые на защиту, приведены сведения, обосновывающие достоверность полученных результатов, а также сведения об апробации результатов.

В литературном обзоре (глава 1) описаны методы синтеза и основные свойства сетчатых полиэлектролитов (ПЭ#), проанализированы имеющиеся в литературе работы по стехиометрическим и нестехиометрическим комплексам, изложены основные положения термодинамики набухания, рассмотрены особенности протекания интерполиэлектролитных взаимодействий и получения гелей в системах «линейный-линейный полиэлектролиты» и «сетчатый-линейный полиэлектролиты».

В третьей части обзора приведены примеры применения полиэлектролитов в качестве полимерных связующих в модельных и природных дисперсных системах.

Литературный обзор написан в хорошем стиле, он информативен и не содержит ничего лишнего. На основе литературных данных, проанализированных в литературном обзоре, обоснован выбор объектов исследования и сформулированы задачи диссертационной работы.

В экспериментальной части (глава 2) приведены характеристики использованных в работе коммерчески доступных реагентов, методики синтеза, характеристики структуры и исследования свойств сетчатых полиэлектролитов и полученных на их основе сетчатых интерполиэлектролитных комплексов. Описанию каждого из основных инструментальных методов исследования полиэлектролитов (потенциометрическое титрование, лазерный электрофорез, статическое и динамическое светорассеяние, вискозиметрия, реологические исследования, определение характеристик процесса набухания) посвящен отдельный раздел.

Особый интерес представляют примененные автором методики исследования свойств композиционных материалов на основе полиэлектролитов и песка и почвы – свойств, которые определяют возможность практического применения разработанных композиций.

Основные полученные результаты изложены автором в главе 3 «Результаты и обсуждение». В первой части подробно обсуждаются характеристики и физико-химические свойства микрогеля на основе сополимера N-изопропиламида и акриловой кислоты, сшитого N,N'-метиленабисакриламидом, синтезированного автором методом эмульсионной полимеризации. Методом потенциометрии определено содержание карбоксильных групп в микрогеле, необходимое для последующих расчетов. Для полученных полиэлектролитных комплексов микрогеля с поликатионом - полидиаллилдиметиламмонийхлоридом - изучены зависимости электрофоретической подвижности, гидродинамического радиуса, степени набухания и агрегативной устойчивости от мольного соотношения реагирующих групп двух полиэлектролитов.

Значительная часть обсуждения посвящена исследованию полиэлектролитных комплексов макрогеля, содержащего крахмал. Характеризация комплексов проведена с использованием ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования, и т.д. Подробно изучены закономерности процесса набухания; показано, что с увеличением степени сшивания степень

набухания макрогеля в воде существенно уменьшается. В этой части зрения, наиболее интересным результатом является зависимость агрегативной устойчивости комплекса от стехиометрического соотношения реагирующих групп. Центральное место в диссертации занимает исследование свойств модельных композиционных материалов, содержащих различные линейные и сетчатые. полиэлектролитные комплексы, а также песок или почву в качестве наполнителя. Показано, что, во-первых, в комбинации с указанными наполнителями исследованные полиэлектролитные комплексы существенно изменяют свои характеристики и, в частности, способность к набуханию. Во-вторых, с точки зрения возможности использования для упрочнения почвы, сетчатые полиэлектролитные комплексы намного превосходят комплексы, образованные линейными комплексами сравнимой молекулярной массы. Это экспериментальное наблюдение автора, которое, на первый взгляд, могло показаться неожиданным, получило в работе вполне разумное физико-химическое объяснение, связанное с существенной разницей концентрации кроссовера для линейных и сетчатых макромолекул; это при прочих равных условиях обеспечивает значительно лучшее проникновение сетчатого полиэлектролитного комплекса в почвенный субстрат.

Очень интересные данные автором получены при исследовании способности полиэлектролитных комплексов и композиционных материалов удерживать воду. Столь удачное сочетание способности изученных в работе полиэлектролитных комплексов одновременно упрочнять почву и задерживать воду, можно рассматривать как блестящий результат. Он не только дает разумные практические рекомендации для применения на практике, но и имеет принципиальное значение, так как формирует вполне конкретное направление дальнейших исследований.

Красивым и важным дополнением к полимерной и физико-химической части работы являются результаты, в которых автором показана полная экологическая и биологическая толерантность разработанных связующих.

Достоверность полученных автором данных не вызывает сомнений.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1) Один из главных объектов исследования АГГ# на основе крахмала и сшитого сополимера в работе фигурирует как «графт-сополимер». На рис. 31 (стр. 74) приведено его брутто-химическое строение. Однако в диссертации не удалось найти в работе обоснование введения в композицию крахмала при содержании на уровне всего 3.5%, ни подтверждение того, что крахмал связан с сетчатым полимером именно ковалентной связью, а не является, например, физически захваченной в сетку сверхразветвленной макромолекулой типа «осьминог в сетке». Кроме того, интересно было бы узнать точку зрения автора, можно ли прогнозировать изменение свойства полиэлектролита АГГ при увеличении доли крахмала в композиции.

2) С нашей точки зрения, вместо терминов типа «микроразмерный сетчатый сополимер», и т.п., более правильно было бы употреблять термин «микроразмерные частицы сшитого сополимера», так как сополимер - вещество, то есть сущность, не имеющая геометрического размера.

3) Один из пунктов положений, выносимых на защиту, гласит: «Прочность композиционных материалов на основе полимеров и природных мелкодисперсных минеральных (или органо-минеральных) частиц зависит от строения и макромолекулярных характеристик полиэлектролитов и полиэлектролитных комплексов». С нашей точки зрения, эта формулировка скромна и малоинформативна; наличие какой-то зависимости предполагалось изначально при постановке работы. Гораздо интереснее было бы отметить роль выясненных в работе конкретных наиболее важных факторов строения полиэлектролитов и комплексов, от которых зависит данное свойство.

4) В работе имеется незначительное количество мелких текстовых огрехов.

Отмеченные выше недостатки не являются существенными и не влияют на общую очень высокую оценку диссертационного исследования в целом.

Следует отметить большой арсенал инструментальных методов, использованных автором в диссертационном исследовании, включающий, помимо химического синтеза, светорассеяние, исследование

электрофоретической подвижности частиц, оптическую микроскопию, потенциометрический анализ, специальные методики исследования структурообразующих свойств почвенных композиционных материалов, и т.д. Это позволяет сделать вывод о том, что соискатель является зрелым специалистом с широким научно-методическим кругозором.

Диссертация заканчивается Заключением и краткими Выводами по работе, которые хорошо сформулированы и вполне адекватны ее содержанию. Следует также положительно отметить наличие в конце диссертации небольшого раздела, в котором изложены перспективы развития тематики.

По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, химические науки, и индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus), а также 10 тезисов докладов на научных конференциях.

Диссертационная работа Ильёсова Л.О. является законченным научно-квалификационным исследованием, в котором решена важная научно-техническая задача- получены новые полимерные связующие с функциями укрепления почвы и придания ей повышенного влагозадержания - сетчатые интерполиэлектродитные комплексы; на основе этих комплексов получены полимерные композиционные материалы с минеральными частицами; исследованы их структурно-механические и гидротехнические свойства.

Диссертация соответствует следующим направлениям, указанным в паспорте специальности 1.4.7: п.3. «Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров...»; п. 4. «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия...»; п. 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».

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

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

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

Главный научный сотрудник,

заведующий лабораторией №3 ИСПМ РАН

КУЗНЕЦОВ Александр Алексеевич

Адрес : 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70,

Федеральное государственное бюджетное

учреждение науки Институт синтетических

полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук

Тел.раб. +7(495)332-58-23

E-mail: kuznetsov@ispm.ru

25.10.2023

Подпись Александра Алексеевича Кузнецова

подтверждаю

Уч.секретарь ИСПМ РАН, к.х.н.

/ Гетманова Е.В./