

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Алиева Эльвина Эйвазовича
на тему «Кинетика и механизм радикальной полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Промышленное производство различных полимерных материалов является неотъемлемой частью жизни современного общества. Большая часть полимеров синтезируется с помощью радикальной полимеризации виниловых мономеров. Материалы на основе таких полимеров, несмотря на высокие необходимые эксплуатационные характеристики, имеют высокую стойкость к разложению в условиях окружающей среды, что тем самым уже привело к глобальной экологической катастрофе. Поэтому разработка методов и подходов для получения био-/гидролитически разлагаемых полимерных материалов в настоящее время является одной из наиболее неотложных задач современной химии полимеров.

Одним из обнадеживающих способов решения вышеуказанной проблемы является проведение радикальной сополимеризации виниловых мономеров с циклическими кетенацеталами (ЦКА). В результате реакции раскрытия цикла получается легкодеструктурируемая в природных условиях сложноэфирная группа. Несмотря на то, что данный подход уже успешно применяется для получения различных разлагаемых полимеров и сополимеров, кинетика и механизм процесса практически не изучены. Вместе с тем, понимание их закономерностей является первым звеном в выявлении взаимосвязи в цепочке «синтез-структура-свойство». Кроме того, имеющиеся в литературе данные по сополимеризации ЦКА с виниловыми мономерами, в частности со стиролом, в условиях контролируемой радикальной полимеризации, которая имеет безусловные преимущества перед классической, являются до сих пор дискуссионными.

В связи с этим работа Алиева Э.Э., посвященная изучению кинетических закономерностей и механизма сополимеризации стирола с наиболее востребованными ЦКА, такими как 2-метилен-1,3-диоксепан (МДО) и 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепан (БМДО), в условиях псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования, а также способности полученных материалов к биодеструкции является актуальной, имеет научную новизну и практическую значимость.

Автор провел довольно большую и скрупулезную экспериментальную работу. На первом этапе был изучен механизм элементарных актов раскрытия МДО и БМДО. Используя метод спинового резонанса (ЭПР) с использованием ловушки 2-метил-2-нитропропана впервые было выяснено, что процесс протекает в две стадии. На основе этого результата была изучена кинетика раскрытия ЦКА и показано, что реакция протекает на 100 %. Далее автор впервые определил тепловой эффект процесса, эффективность инициирования, энергию активации, порядок реакции и константу передачи цепи на мономер. Полученные результаты имеют четкую корреляцию с данными предложенного

механизма, расшифрованного методом ЭПР. Следует особенно отметить, что впервые, автор обнаружил ранее неописанный эффект автозамедления полимеризации с участием ЦКА, который хорошо объясняется исследованными кинетическими и термодинамическими величинами. На втором этапе, Алиев Э.Э. исследовал кинетику и механизм гомополимеризации ЦКА в условиях контролируемой полимеризации с использованием классического нитроксила ТЕМПО. Неожиданным результатом стало то, что в данном случае характерные особенности живого процесса полимеризации отсутствуют. Третий этап научного исследования был посвящен изучению кинетики и механизма сополимеризации ЦКА со стиролом. Впервые были найдены условия и показано, что возможно лишь единичное включение звеньев МДО и БМДО в сополимер. Результаты этих этапов показывают фундаментальную значимость работы. Практическая значимость работы отражена в ее заключительном этапе, связанным с исследованием процесса разложения полученных сополимеров. Автор осуществил как гидролитическое разложение всех синтезированных сополимеров в щелочной среде, так и ферментативное в условиях компостирования. Впервые было выяснено, что процесс эффективнее протекает в сополимерах, содержащих МДО, что полностью коррелирует с результатами первых трех этапов данной работы.

Использование широкого набора инструментальных методов анализа, таких как дифференциальная изотермическая калориметрия, ЭПР, гель-проникающая хроматография, ЯМР- и ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, сканирующая электронная микроскопия, а также аккуратная и точная обработка полученных данных, показывает высокий научный уровень соискателя и не дает усомниться в правильности искомых результатов эксперимента.

Диссертация Алиева Э.Э. является законченным научным исследованием и вызывает приятное впечатление.

По работе имеется ряд вопросов, которые, по сути, носят рекомендательный характер:

- 1) На стр. 15 говорится, что по имеющимся у автора работы данным, продуктом побочной реакции БМДО с ТЕМПО является гидросиламин, но на рис. 11 приведен не гидросиламин, если я правильно помню, у него должна быть концевая гидроксигруппа. Как было доказано образование продукта реакции на рис. 11?*
- 2) На рис. 16 следовало бы масштаб сделать единообразным.*
- 3) Имеются ли данные, как присутствие ЦКА в сополимере с ПС будет оказывать влияние на способы переработки такого сополимера в конечный продукт и механические характеристики итогового материала?*
- 4) Был ли проведен эксперимент по компостированию сополимеров ПС с ЦКА, полученных в присутствии ТЕМПО?*

По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости автореферат диссертации на тему «Кинетика и механизм радикальной полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла» полностью удовлетворяет требованиям

«Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова», а ее автор – Алиев Эльвин Эйвазович безусловно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»,
кандидат химических наук по специальности
02.00.06. Высокомолекулярные соединения

E-mail: 

Моб. тел.: 

Вишневецкий Дмитрий Викторович

ФГБОУ ВО "Тверской государственный университет", 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33

Тел. +7 (4822) 34-24-52

<http://university.tversu.ru/>, e-mail: rector@tversu.ru

10 февраля 2026 г.

Подпись канд. хим. наук, доцента Вишневецкого Д.В. заверяю:

И.о. проректора по научной деятельности 

Ю.В. Чемарина