

гликопротеинов) от полифенольно-лигнинового матрикса в режиме флэш-хроматографии.

Диссертационная работа Кириллова А.С. посвящена разработке методов направленного синтеза сорбентов на основе сверхсшитых со- и терполимеров стирола с определенной химической и пористой структурой для очистки водорастворимых синтетических полимеров от низкомолекулярных соединений, а также выделения, очистки и концентрирования растительных полимеров – полисахаридов и гликопротеинов в режиме флэш-хроматографии.

Научная новизна работы заключается в том, что для синтеза высокопористых сорбентов на основе сверхсшитых терполимеров стирола, содержащих звенья функциональных сомономеров, впервые в качестве внешнего сшивающего агента использован монохлордиметилэтиловый эфир. Кроме того, проведено направленное регулирование пористой и химической структуры сверхсшитых полимеров за счет варьирования количества дивинилбензола и звеньев функционального сомономера для управления их сорбционными свойствами.

Демонстрация возможности применения сорбентов на основе сверхсшитых со- и терполимеров стирола для разделения водорастворимых синтетических полимеров и низкомолекулярных соединений различных классов, а также выделения полисахаридов и гликопротеинов из водного экстракта растительного сырья методом флэш-хроматографии обуславливает *практическую значимость работы*.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, результатов и их обсуждения, заключения, списка литературы (264 наименования). Работа изложена на 165 страницах и включает 16 таблиц и 64 рисунка.

Во *введении* автор определяет актуальность и степень разработанности темы, цель и задачи работы, формулирует научную новизну, практическую и теоретическую значимость работы, приводит сведения об апробации работы, указывает число публикаций по теме диссертации, ее структуру и объем, а также личный вклад автора и соответствие работы паспорту специальности.

В *литературном обзоре* (Глава 1) рассмотрена общая методология синтеза сверхсшитых полимеров, а также основные методы получения сверхсшитых полимеров различного типа (стратегия «пост-сшивания», поликонденсация, кросс-сочетание, стратегия «вязания»). Обсуждаются способы получения предшественников сверхсшитых полимеров посредством гетерогенной полимеризации и варианты их химической модификации, как при полимеризации, так и после неё. Отдельное внимание уделено структуре и свойствам сверхсшитых полимеров, включая их пористую структуру, физико-химические и сорбционные характеристики. Описаны существующие применения сверхсшитых полимеров в качестве сорбентов в хроматографии и сорбционных процессах.

В *экспериментальной части* (Глава 2) представлены характеристики исходных веществ, материалов и их подготовка, приборы и оборудование, методики синтеза сверхсшитых полимеров, а также их предшественников (со- и терполимеров стирола). Описаны методы исследования структуры (ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота), морфологии (оптическая и сканирующая электронная микроскопия) и сорбционных свойств (статическая и динамическая сорбция) сверхсшитых полимеров. Приведены объекты исследования, представленные водорастворимыми синтетическими и природными полимерами, а также методики их синтеза, выделения, очистки и использованные для их анализа методы.

Глава *«Результаты и их обсуждение»* содержит анализ экспериментальных данных, трактовка которых хорошо обоснована и не имеет внутренних противоречий. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Поскольку в работе предлагается применение сверхсшитых полимеров в качестве сорбентов для флэш-хроматографии, было необходимо получить сферические частицы полимеров-предшественников, размер которых составляет 40-80 мкм. Этого удалось достичь путем оптимизации условий свободно-радикальной суспензионной полимеризации, а также подбором оптимальной концентрации стабилизатора суспензии (поливинилового спирта). Используя

подобранные условия были получены полимеры-предшественники различного состава, а именно гелевые и макропористые сополимеры стирола с различным содержанием дивинилбензола, а также их терполимеры, содержащие звенья функциональных сомономеров (4-винилпиридина или глицидилметакрилата). На основе полученных со- и терполимеров по реакции Фриделя-Крафтса, используя моноклордиметиловый эфир в качестве сшивающего агента, были синтезированы сверхсшитые полимеры, являющиеся высокопористыми материалами.

В ходе исследования пористой структуры сверхсшитых полимеров методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено влияние содержания дивинилбензола и внешнего сшивающего агента на размер пор и их распределение. Показано, что введение звеньев функционального сомономера снижает общую пористость полимеров. Полученные данные подтверждают возможность регулирования пористой структуры синтезированных сверхсшитых полимеров путем изменения условий синтеза и состава исходного полимера.

Для изучения сорбционных свойств синтезированных сверхсшитых полимеров были проведены эксперименты по равновесной сорбции различных соединений, включая антибиотики, красители, ароматические соединения, а также окрашивающие соединения (полифенольно-лигнинный матрикс, суберины и др.), содержащиеся в экстракте растительного сырья. Показано, что направленное регулирование пористой и химической структуры сверхсшитых полимерных сорбентов за счет изменения состава исходного полимера является эффективным подходом для управления их сорбционными свойствами в отношении соединений с различными размерами молекул и балансом гидрофильности/гидрофобности. Установлено, что синтезированные сорбенты не удерживают синтетические гидрофильные полимеры, что важно для их практического использования, предлагаемого в работе.

Важной частью диссертационной работы является хроматографическое применение сверхсшитых полимерных сорбентов, в частности, выделение и очистка как водорастворимых синтетических, так и природных полимеров.

Определены оптимальные параметры флэш-хроматографической очистки и наиболее перспективные образцы сорбентов на основании сорбционных экспериментов в динамическом режиме. Продемонстрирована эффективность применения сверхсшитых полимерных сорбентов в очистке сополимера N-винилпирролидона с N-винилсалицилиденимином от салицилового альдегида, полимерной соли цефуроксима на основе сополимера акриламида с 2-аминоэтилметакрилатом от свободного цефуроксима, а также в выделении растительных полисахаридов и гликопротеинов в режиме флэш-хроматографии. Чистота сополимера и полимерной соли подтверждена методами УФ-спектроскопии и ВЭЖХ в эксклюзионном режиме; для анализа состава растительных полимеров использованы высокоэффективная жидкостная, газовая и тонкослойная хроматография, гель-электрофорез.

В *заклучении* представлены основные научные и практические результаты работы, а также определено перспективное направление дальнейших работ.

Автореферат полностью передает содержание диссертации, дает представление об объеме и результатах выполненных исследований, квалификации автора. Результаты диссертации прошли апробацию на международных и всероссийских конференциях (сделано 10 докладов). Суть диссертации в достаточной мере отражена в 4 статьях, опубликованных в журналах из списка ВАК, входящих также в базы данных Web of Science и Scopus.

Работа написана грамотным научным языком, практически не содержит неточностей и ошибок, имеет строгую логическую структуру, убеждающую в правильности постановки цели исследования и решаемых задач и путей их решения. Автор в полной мере владеет терминологией соответствующих разделов химии высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, затрагиваемых в работе, методами исследования и умело их использует для достижения конкретных результатов. Используемые литературные источники и глубина их анализа также говорят о широком кругозоре автора. Оформление диссертации полностью соответствует существующим стандартам.

При общей положительной оценке работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. При указании соотношений реагентов в случае реакций с полимерами корректнее указывать не «моль полимера» (стр. 21, 63, 87, 94, 97), а моль элементарных звеньев, по отношению к которым проводится расчет.

2. В экспериментальной части не комментируется роль $K_2Cr_2O_7$ в рецептуре суспензионной полимеризации, хотя его присутствие не обычно для этого процесса.

3. Выражение «суспензионная среда» (стр. 81) является не удачным. Обычно говорят об органической и водной фазах при суспензионной полимеризации, а их соотношение называют «модуль ванны».

4. Интересно было бы увидеть обоснование выбора глицидилметакрилата (ГМА) в качестве гидрофилизирующего сомономера. Обычно его используют для дальнейшей модификации по эпоксидной группе. В данном случае эта ценная функциональность пропадает при осуществлении сверхсшивки (постполимеризационной сшивки). Строго говоря, в данном случае нельзя говорить о звеньях ГМА в конечном продукте, а о соответствующем гликоле. М.б. целесообразнее было использовать 2-гидроксиэтилметакрилат.

5. Хотя звенья 4-винилпиридина «обладают слабыми анионообменными свойствами» (стр. 111), взаимодействие сверхсшитого полимера с низкомолекулярными веществами (в частности, цефуроксимом) также может реализовываться по механизму образования водородных связей.

Указанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают высокой научной ценности и практической значимости работы.

Тема и содержание работы соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. Результаты проведенного исследования соответствуют пунктам 4 и 9 паспорта специальности.

Таким образом, диссертационная работа Кириллова А.С. «Хроматографические сорбенты на основе сверхсшитых со- и терполимеров стирола» представляет собой законченное научное исследование, посвященное

