

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Кириллова Антона Сергеевича

«Хроматографические сорбенты на основе сверхсшитых со- и терполимеров стирола»,

представленную на соискание ученой степени

кандидата химических наук

по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Особое внимание среди всего многообразия сорбционных материалов привлекают сверхсшитые полимерные сорбенты, получившие широкое распространение в последние годы. Для них характерна крайне высокая удельная внутренняя поверхность, а также практически одинаковое набухание в любых полярных и неполярных растворителях, химическая устойчивость и механическая прочность. При этом их химическая структура может быть модифицирована, а распределение пор по размерам может регулироваться условиями синтеза. Совокупность этих полезных и уникальных свойств обуславливает их широкое применение в различных сорбционных процессах. В меньшей же степени сорбенты данного класса использовались в области хроматографических разделений. Кроме того, основное внимание сосредоточено на низкомолекулярных анализатах и практически нет исследований, посвященных разработке и применению сверхсшитых полимерных сорбентов для выделения и очистки высокомолекулярных соединений.

В связи с этим диссертационная работа Кириллова А.С., направленная на создание сорбентов с заданными свойствами (определенной пористой и химической структурой) на основе сверхсшитых со- и терполимеров стирола для очистки водорастворимых синтетических полимеров от низкомолекулярных соединений, а также выделения, очистки и концентрирования растительных полимеров – полисахаридов и гликопротеинов в режиме флэш-хроматографии, представляется **актуальной**.

Научная новизна работы, с одной стороны, состоит в том, что впервые показана эффективность применения монохлордиметилового эфира в качестве внешнего сшивающего агента, позволяющего получать высокопористые сверхсшитые терполимеры стирола, содержащие звенья функциональных сомономеров (4-винилпипридина или глицидилметакрилата). С другой, впервые проведено направленное регулирование пористой и химической структуры сверхсшитых полимеров за счет варьирования количества дивинилбензола и звеньев функционального сомономера, что позволяет управлять их сорбционными свойствами в отношении низкомолекулярных соединений различных классов.

Практическая значимость работы определяется тем, что показана возможность 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 растительного сырья в режиме флэш-хроматографии.

Диссертационная работа Кириллова А.С. состоит из списка принятых сокращений, введения, трёх глав (литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения), заключения, списка литературы. Работа изложена на 165 страницах, содержит 16 таблиц и 64 рисунка. Список литературы включает 264 наименования.

Во **введении** сформулированы актуальность и степень разработанности темы исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, определены цель и задачи исследования, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы, указаны публикации по теме диссертационной работы, ее структура и объем, а также соответствие паспорту специальности.

В **первой главе диссертации** приведен литературный обзор, в котором рассматриваются сверхсшитые полимеры, общая методология их синтеза, стратегии синтеза сверхсшитых полимеров различного типа. Рассматриваются способы получения предшественников сверхсшитых полимеров с помощью гетерогенной полимеризации, варианты химической модификации сверхсшитых полимеров (введение функциональных мономеров на стадии полимеризации и пост-полимеризационная модификация). Отдельный раздел литературного обзора посвящен структуре и свойствам сверхсшитых полимеров, в котором подробно рассматривается их пористая структура, а также физико-химические и сорбционные свойства. Также описаны существующие варианты применения сверхсшитых полимерных сорбентов в хроматографии и различных сорбционных процессах. Последняя часть литературного обзора содержит заключительные замечания и постановку цели диссертационной работы.

Вторая глава диссертации представлена экспериментальной частью. В ней приведены исходные реактивы, использованные приборы и оборудование, описание методик синтеза со- и терполимеров, а также сверхсшитых полимеров на их основе. Описаны использованные методы исследования структуры, морфологии и сорбционных свойств полученных сверхсшитых полимеров: инфракрасная спектроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, статическая и динамическая сорбция. В отдельном разделе представлены объекты исследования (водорастворимые синтетические и природные полимеры), методики их синтеза, описание процедур выделения и очистки, а также методы контроля чистоты

синтетических полимеров и анализа выделенных природных полимеров (гликопротеинов и полисахаридов): электронная спектроскопия, гель-электрофорез, высокоэффективная жидкостная, тонкослойная и газовая хроматография.

Третья глава диссертации является основной, в ней представлены результаты исследования и их обсуждение.

Первая раздел содержит результаты по синтезу со- и терполимеров стирола различного состава с помощью радикальной суспензионной полимеризации: гелевых сополимеров стирола с различным содержанием дивинилбензола (1, 2 и 3 мол. %), терполимеров стирола, дивинилбензола (2 мол. %) и 4-винилпиридина (5, 12 и 20 мол. %) или глицидилметакрилата (8 и 15 мол. %), а также макропористого сополимера стирола с 7 мол. % дивинилбензола. При этом условия полимеризации были оптимизированы для получения сферических частиц полимеров размером от 40 до 80 мкм (для дальнейшего применения в флэш-хроматографии), что подтверждается данными оптической микроскопии. Определена оптимальная концентрация стабилизатора суспензии (поливинилового спирта), составляющая 6.66 г/л. Об успешном введении звеньев функциональных сомономеров (4-винилпиридина или глицидилметакрилата) на стадии полимеризации свидетельствуют данные элементного анализа и инфракрасной спектроскопии.

На основе полученных со- и терполимеров стирола различного состава по реакции Фриделя-Крафтса были синтезированы сверхсшитые полимеры с использованием FeCl_3 в качестве кислоты Льюиса и моноклордиметилового эфира в качестве внешнего сшивающего агента. Успешность реакции сверхсшивки, т.е. получение высокопористых полимеров, подтверждается высокими значениями площадей удельной внутренней поверхности для всех синтезированных образцов, а также данными инфракрасной спектроскопии.

Третий раздел содержит результаты детального исследования пористой структуры синтезированных сверхсшитых полимеров с помощью метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Полученные результаты свидетельствуют о том, что снижение количества дивинилбензола в исходном сополимере способствует увеличению среднего размера пор и приводит к формированию малых мезопор в структуре сверхсшитых полимеров. В тоже время, увеличение количества сшивающего агента влияет на формирование микропористой структуры. Введение звеньев функционального сомономера приводит к снижению общей пористости сверхсшитых полимеров преимущественно за счет снижения объема микропор. Таким образом, показано, что синтезированные сверхсшитые полимеры имеют различную пористую структуру (микро-, мезо-, макропоры), которую можно направленно регулировать, варьируя условия синтеза и состав исходного полимера.

В четвертом разделе представлены результаты исследования сорбционных свойств синтезированных сверхсшитых со- и терполимеров. В качестве сорбатов в экспериментах по статической сорбции автор использовал различные низкомолекулярные соединения (антибиотики, красители, ароматические соединения): (1) входящие в состав реакционных систем при получении полимерных объектов исследования; (2) отличающиеся по молекулярной массе и балансу гидрофобности/гидрофильности. Используя теоретическую модель Ленгмюра для обработки экспериментальных данных, были построены изотермы сорбции салицилового альдегида, рифампицина, цефуроксима на сверхсшитых полимерных сорбентах, а также определены параметры их равновесной сорбции. Установлено, что для сорбции различных соединений наибольшую эффективность продемонстрировали сорбенты с разными поровыми характеристиками и отличающиеся по составу, что свидетельствует о целесообразности подхода, предполагающего направленное регулирование пористой и химической структуры сверхсшитых полимеров для решения конкретных задач. Помимо сорбции индивидуальных низкомолекулярных соединений обращает на себя внимание проведение автором экспериментов по сорбции окрашивающих соединений (полифенольно-лигнинного матрикса, суберинов и др.) из экстракта растительного сырья, убедительно демонстрирующее эффективность сверхсшитых полимеров и разнообразие потенциально решаемых с их помощью аналитических и препаративных задач. Также в ходе сорбционных экспериментов было установлено, что синтезированные сверхсшитые сорбенты не удерживают синтетические гидрофильные полимеры, что крайне необходимо для практического использования данных сорбентов, подробно рассмотренного в следующем разделе.

Заключительный раздел третьей главы содержит результаты и обсуждение практического применения синтезированных сверхсшитых полимеров, а именно их применения в выделении и очистке водорастворимых синтетических и природных полимеров медико-биологического назначения в режиме флэш-хроматографии. Целевые полимеры в работе представлены сополимером на основе N-винилпирролидона, полимерной солью цефуроксима на основе сополимера акриламида, а также растительными полимерами – гликопротеины и полисахариды. Используя полученные ранее результаты статической сорбции, а также результаты дополнительных экспериментов по динамической сорбции, были подобраны наиболее оптимальные условия процесса и наиболее перспективные образцы сверхсшитых полимерных сорбентов для решения поставленных задач по выделению и очистке водорастворимых полимеров в режиме флэш-хроматографии. Показано, что после проведения флэш-хроматографии на сверхсшитых сорбентах целевые полимеры не содержат низкомолекулярных примесей (салицилового альдегида и цефуроксима), что подтверждается

данными УФ-спектроскопии (в случае сополимера на основе N-винилпирролидона), а также ВЭЖХ-анализа в эксклюзионном режиме (в случае полимерной на основе акриламида). Также было установлено, что сверхсшитые полимерные сорбенты эффективны при выделении и очистке полисахаридов и гликопротеинов из экстракта проростков картофеля, а также, благодаря возможности регенерации, могут быть использованы многократно. Кроме того, автор использовал различные физико-химические методы (ИК-спектроскопию, тонкослойную и газовую хроматографию, гель-электрофорез) для подтверждения принадлежности выделенных продуктов к классу гликопротеинов (полисахаридов), используя при этом в качестве препарата сравнения существующий противоязвенный препарат Ульцэл, выделяемый из того же источника.

В разделе **Заключение** приведены основные научные и практические результаты работы.

Таким образом, анализ содержания работы показывает, что все поставленные автором задачи решены, а цель достигнута. Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, не вызывает сомнений.

Тем не менее, по работе можно сделать **следующие замечания**:

1. Автор полагает, что такие термины как «сверхсшитый полимер», «сверхсшитые сетки», «сверхсшивка» являются общепринятыми. Однако, специалисты, работающие в области полимеров как правило имеют дело с полимерными сетками, в которых количество сшивающего агента значительно меньше числа мономерных звеньев. Сшивки становятся сверхсшивками, когда их число становится сопоставимо с числом мономерных звеньев и даже может превосходить его. Это следовало явным образом отметить и дать четкое определение.
2. В работе не рассмотрены статьи, в которых методом компьютерного эксперимента, в том числе в рамках полноатомных вычислений с использованием поля ReaxFF (*Macromolecular Theory and Simul.* 2015, 24, 393) и в рамках мультимасштабного подхода, включающего цепочку методов с различным уровнем детализации (*J. Chem. Phys.* 2014, 140, 134903; *Macromol. Symposia* 2015, 348, 14; *Polymer* 2016, 86, 168), проведен *in silico* синтез сверхсшитого полистирола с применением в роли сшивающего агента моноклордиметилового эфира. Исследована структура таких сеток в зависимости от концентрации сшивающего агента и скорости реакции. Я полагаю, что эти работы могли быть дополнительным инструментом для понимания локальной структуры сверхсшитых сеток, поскольку позволяют анализировать масштабы, недоступные для других методов исследования.
3. Я не могу согласиться, что сверхсшивка цепей линейного полистирола в среде термодинамически хорошего растворителя «приводит к образованию ... гомогенной... пространственной сетки» (к примеру, стр. 16). *In silico* синтез показал, что структура

сверхсшитого полимера является локально неомогенной вследствие неоднородного распределения сшивок, когда часть звеньев может содержать несколько сшивок, а другая часть – быть абсолютно свободными в этом смысле. Именно такое распределение обуславливает возникновение пористой, напряженной в сухом состоянии и набухающей в любом растворителе структуры.

4. На стр. 83 в качестве обоснования необходимости введения звеньев функциональных сомономеров, т.е. синтеза терполимеров, автор пишет, что «введение звеньев функциональных сомономеров на стадии полимеризации позволяет регулировать баланс гидрофобности/гидрофильности поверхности ССП и обуславливает возможность реализации дополнительных (специфических) взаимодействий с гидрофильными сорбатами (соединениями)», но, при этом, не совсем очевидно, чем обусловлен выбор конкретных функциональных сомономеров (4-винилпиридина и глицидилметакрилата), используемых в работе.

5. В работе проведено достаточно подробное исследование сорбции рифампицина (в том числе, исследование кинетики сорбции), салицилового альдегида и цефуроксима, но, в то же время, изучению сорбции некоторых соединений, в частности, красителей и некоторых ароматических соединений, уделено достаточно мало внимания. Автор объясняет это тем, что внимание сосредоточено на сорбатах, входящих в состав реакционных систем полимеров. Однако, подробное изучение сорбции дополнительных соединений (красителей, *p*-нитроанилина и др.) позволило бы получить больше информации о взаимосвязи структуры и сорбционных свойств сверхсшитых полимеров.

6. На стр. 105 и 106 автор пишет «Влияние мезопористого пространства на сорбцию рифампицина подтверждается высоким коэффициентом детерминации ($R^2 \sim 0.979$) для зависимости $q_{\text{max}} - V_{\text{мезо}}$, в то время как корреляция между q_{max} и другими параметрами пористой структуры ($S_{\text{БЭТ}}$, $V_{\text{общ}}$, $V_{\text{мик}}$) выражена довольно слабо ($R^2 < 0.788$) (Рисунок 496)». Может ли это означать (помимо сделанного автором вывода), что число и размеры микропор не совсем корректно определены с помощью адсорбции-десорбции азота или что для их определения был выбран не тот интервал на адсорбционной кривой?

Указанные замечания и вопросы не снижают положительного впечатления от работы и ее высокой оценки. В работе решена **важная научно-практическая задача**, имеющая большое значение для химии высокомолекулярных соединений, по разработке способов направленного синтеза сорбентов на основе сверхсшитых со- и терполимеров стирола для хроматографической очистки (и выделения) синтетических и растительных полимеров. Полученные Кирилловым А.С. результаты интересны и важны как с научной, так и с практической точки зрения. Это подтверждается публикацией четырех статей в журналах, индексируемых в российских и международных базах данных (РИНЦ, Web of Science, Scopus) и рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также десятью докладами на всероссийских и международных конференциях.

Диссертация Кириллова Антона Сергеевича является законченным научным квалификационным исследованием. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Выполненное Кирилловым А.С. исследование соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения в п. 4. «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия» и 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».

Считаю, что диссертация Кириллова Антона Сергеевича «Хроматографические сорбенты на основе сверхсшитых со- и терполимеров стирола» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно критериям п. 9. «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор, Кириллов Антон Сергеевич, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

заведующая лабораторией
компьютерного моделирования макромолекул
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института
элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
доктор физико-математических наук
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)
профессор

Василевская Валентина Владимировна

119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
лаборатория компьютерного моделирования макромолекул
Тел.: +7(499)135-0292; e-mail: vvvas@polly.phys.msu.ru

Подпись сотрудника В. В. Василевской заверяю:

Ученый секретарь ИНЭОС РАН



Гулакова Е.Н.

Вход. № 05-8214
« 25 » 11 2024 г.
подпись