

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

В настоящее время важное место среди сорбционных материалов занимают полимерные сорбенты, которые успешно конкурируют с традиционными неорганическими материалами, а также открывают новые перспективы для современных сорбционных технологий. Среди широкого многообразия полимерных сорбентов особое внимание привлекают сверхсшитые матрицы, обладающие рядом уникальных свойств. Для них характерна крайне высокая удельная внутренняя поверхность, высокая сорбционная емкость, химическая устойчивость, механическая прочность, а также возможность регенерации. Данные материалы совместимы с любыми водными и органическими средами. Кроме того, нужно отметить возможность регулирования их порового пространства и модификации поверхности. Наличие спектра полезных свойств обуславливает успешное применение сверхсшитых полимеров (например, сверхсшитого полистирола) в качестве сорбционных материалов для хранения газов, водоочистки, гемодиализа, а также твердофазной экстракции и, в меньшей степени, хроматографии. При этом их применение в сорбционных процессах и хроматографии зачастую ограничивается работой с низкомолекулярными аналитами, содержащими ароматические фрагменты. В связи с этим *актуальной задачей* является создание сверхсшитых полимерных сорбентов с заданными свойствами для их применения в новых областях, в частности, хроматографической очистки и выделения различных высокомолекулярных соединений. Диссертационная работа Кириллова Антона Сергеевича посвящена разработке способов направленного синтеза сверхсшитых полимерных сорбентов с определенными поровой и химической структурами, предназначенных для очистки водорастворимых синтетических полимеров от низкомолекулярных соединений, а также выделения, очистки и концентрирования природных полимеров – полисахаридов и гликопротеинов в режиме флэш-хроматографии. На основании вышеизложенного можно заключить, что *актуальность работы* не вызывает сомнений.

Представленная диссертация изложена на 165 страницах, состоит из введения, трёх глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), заключения, списка литературы (264 наименования), включает 16 таблиц и 64 рисунка.

Во *введении* сформулированы актуальность и степень проработанности темы, цель и основные задачи, научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, приведены сведения об апробации работы, ее структуре и объему, а также обозначено соответствие темы паспорту специальности.

В *первой главе* представлен достаточно глубокий литературный обзор, в котором обсуждаются основные стратегии синтеза сверхсшитых полимеров, подходы к модификации их химической структуры, методы получения полимеров-предшественников с использованием различных видов гетерогенной полимеризации, характеристики порового пространства сверхсшитых полимеров, их физико-химические и сорбционные свойства, а также варианты применения сверхсшитых полимеров в качестве сорбционных материалов для хроматографии и сорбционных процессов.

Вторая глава посвящена экспериментальной части работы, в которой описаны исходные вещества и материалы, приборы и оборудование, методы синтеза со- и терполимеров, сверхсшитых полимеров, методы исследования их химической структуры, морфологии и сорбционных свойств, такие как ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, сорбция в статическом и динамическом режиме. В этой же главе приведено обоснование выбора объектов исследования (водорастворимых синтетических и природных полимеров),

описание методик их получения, методов анализа и контроля их чистоты, а также методов выделения и очистки объектов исследования с применением сверхсшитых полимерных сорбентов.

В *третьей главе* представлены полученные результаты и проведено их обсуждение. Соискателем были синтезированы сверхсшитые полимеры различного состава как на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, так и терполимеров, содержащих звенья функциональных сомономеров (4-винилпиридина или глицидилметакрилата), по реакции Фриделя-Крафтса с использованием внешнего сшивающего агента. Полимеры-предшественники, а именно, со- и терполимеры стирола в форме сферических частиц заданного размера, были получены методом суспензионной полимеризации в оптимизированных условиях. Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота детально исследована поровая структура синтезированных сверхсшитых полимеров. Сорбционные свойства образцов изучены с использованием различных модельных соединений. выявлены взаимосвязи между составом исходного полимера, поровой структурой сверхсшитых полимеров и их сорбционными свойствами. Синтезированные сверхсшитые сорбенты успешно применены в процессах хроматографической очистки синтетических водорастворимых полимеров медицинского назначения от низкомолекулярных соединений различных классов, а также выделения полисахаридов и гликопротеинов из экстракта растительного сырья.

В *заключении* сформулированы основные выводы на основе научных и практических результатов работы, а также представлены перспективы дальнейших исследований.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые осуществлена сверхсшивка терполимеров, содержащих стирол, дивинилбензол и звенья функциональных сомономеров (4-винилпиридин или глицидилметакрилат), с использованием моноклордиметилового эфира в качестве внешнего сшивающего агента с целью получения частично гидрофильных высокопористых полимерных материалов;
2. Исследовано влияние условий синтеза на формируемую поровую структуру сверхсшитых полимеров; показано, что при уменьшении содержания дивинилбензола в исходном полимере растет объем мезопор, при увеличении количества сшивающего агента на стадии сверхсшивки увеличивается объем микропор, а увеличение доли функционального сомономера приводит к снижению пористости сорбента преимущественно за счет снижения объема микропор.
3. Показано, что направленное регулирование поровой и химической структуры сверхсшитых полимерных сорбентов за счет изменения состава исходного полимера является эффективным подходом для управления сорбцией низкомолекулярных соединений с различными размерами молекул и балансом гидрофильности/гидрофобности.

Работа характеризуется *практической значимостью*, которая заключается в продемонстрированной высокой эффективности сверхсшитых полимерных сорбентов при выделении и очистке водорастворимых синтетических и природных полимеров медико-биологического назначения в режиме флэш-хроматографии.

По актуальности, научным и практическим результатам работы, а также положениям, выносимым на защиту, существенные замечания у оппонента отсутствуют.

Тем не менее возник ряд вопросов и замечаний по содержанию:

1. Не хватает данных об статочном количестве хлора в полимерах после проведения реакции сверхсшивки, по которому можно судить о полноте протекания этого процесса.
2. Не совсем ясна причина выбора н-октана в качестве порогена, учитывая, что многие термодинамически плохие растворители образующихся полистирольных цепей (высококипящие углеводороды и спирты) могут быть также использованы в этом качестве.

3. Для синтеза сверхсшитых полимеров использовалось фиксированное количество катализатора (кислоты Льюиса), но при этом на стр. 99 автор отмечает «Также одной из причин такой тенденции может являться комплексообразующая способность звеньев ВП, в связи с чем происходит деактивация части катализатора (кислоты Льюиса) $FeCl_3$ и, как следствие, снижение эффективности сшивки. Вероятно, ССП, содержащие значительное количество ВП, с более высокой пористостью могут быть получены при увеличении количества $FeCl_3$, вводимого в реакцию». Планируется ли работа в этом направлении, а именно, изучение влияния количества катализатора, вводимого в реакцию, на пористость сверхсшитых терполимеров? И наблюдается ли деактивация катализатора в процессе сверхсшивки терполимеров, содержащих звенья глицидилметакрилата?
4. В конце раздела 3.5.1 приводятся данные о сравнении выхода сополимера после осаждения и очистки на синтезированном сорбенте. Для большей информативности нужно было бы также увидеть сравнительные данные чистоты сополимера, полученного осаждением и очисткой на сорбенте.
5. Было бы логично привести в разделах 3.5.1-3.5.3 конкретные данные, позволяющие оценить производительность процессов очистки и выделения, например, объем пропускаемого через колонку/картридж раствора. Это важно для обсуждения перспектив масштабирования процесса.

Указанные замечания не затрагивают основных результатов и выводов работы и носят дискуссионный характер. Достоверность полученных в работе результатов и сделанных на их основе выводов не вызывает сомнений. Автореферат диссертации и публикации отражают основное содержание работы. По материалам диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ (4 статьи в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах и 10 тезисов докладов).

Тема, содержание работы и результаты исследования соответствуют 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». Таким образом, диссертация Кириллова А.С. «Хроматографические сорбенты на основе сверхсшитых со- и терполимеров стирола» является законченной научно-квалификационной работой, которая по актуальности, объему материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов, полностью соответствует критериям, установленным в пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор, Кириллов Антон Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (02.00.20 – Хроматография), профессор, заведующая кафедрой медицинской химии, руководитель лаборатории биогридных технологий Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Тенникова Татьяна Борисовна

«19» ноября 2024 г.

198504, г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., д. 26

Институт химии, кафедра медицинской химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Тел.: +7 (921) 9691060; e-mail: t.tennikova@spbu.ru

Вход. № 05-8198

«22» 11 2024 г.
подпись

Т.Б. Тенникова
И.О. начальника отдела ка
И.И. Константинова

19.11.2024

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей