

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Коровина Алексея Николаевича
«Изучение свойств композитных частиц полианилина, полученных на сульфированных
полимерных матрицах различной природы», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности
02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки.

Современный уровень развития технологий требует создания материалов нового поколения с улучшенными функциональными характеристиками. Создание технологичных материалов на основе полимеров с системой сопряженных связей является одной из приоритетных задач современного материаловедения. Во многих лабораториях мира ведутся исследования по созданию на основе полимеров с системой сопряженных связей технологичных материалов с комплексом ценных физико-химических свойств, обусловленных спецификой электронной структуры этого класса полимеров. Полианилин (ПАНИ) занимает особое положение в ряду полисопряженных систем благодаря простоте синтеза, легкости проведения процессов допирования-дедопирования, стабильности в условиях эксплуатации. Хорошо изученный процесс окислительной полимеризации анилина позволяет, варьируя условия синтеза, получать полимеры с различной химической структурой и комплексом ценных свойств, обеспечивающих широкий диапазон областей его потенциального использования, например, в микроэлектронике, для создания газоразделительных мембран, сорбентов, химических и биосенсоров, в качестве антистатического, электродного, антикоррозионного, электрохромного материала и др. Однако, жесткость полимерной цепи и, как следствие, нерастворимость в большинстве органических растворителей являются серьезными препятствиями для его широкого практического применения. Одним из путей преодоления этого недостатка является получение композитных систем, сочетающих проводимость ПАНИ и дисперсионную устойчивость матрицы. С учетом вышеизложенного работа Коровина А.Н., направленная на разработку подходов к получению композитных частиц на основе ПАНИ, дисперсионно устойчивых в воде, обладающих контролируемой морфологией и высокой проводимостью путем полимеризации анилина в присутствии сульфированных полимерных матриц различной природы, представляется актуальной как в научном, так и в прикладном аспектах.

Научная новизна работы Коровина А.Н. определяется тем, что впервые осуществлена матричная полимеризация анилина в присутствии сульфированных полимерных матриц, а именно сульфированного ПАНИ (СПАНИ) и сферических полиэлектролитных щеток (СППЦ) и установлено влияние условий полимеризации анилина в присутствии сульфированных полимерных матриц (СПАНИ, латексные

частицы и СПЩ) и природы сульфированных полимеров на строение, морфологию и физико-химические свойства получаемых композитных материалов.

Практическая значимость работы состоит в том, что автору удалось разработать способы синтеза стабильных водных дисперсий ПАНИ с контролируемой проводимостью в диапазоне 10^{-4} - 1 См/см, что делает их перспективными для получения антистатических и проводящих покрытий.

Диссертация построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 155 наименования. Диссертация изложена на 144 страницах, содержит 51 рисунок, 6 таблиц и 15 схем.

Во введении сформулирована цель работы. определена ее актуальность и новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость, обоснованы использованные в работе подходы и методы исследования, приведены сведения об аprobации работы и статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, включенных в список ВАК

Обзор литературы, изложенный в первой главе диссертации, представляет собой критический анализ существующей на сегодняшний день научной литературы, касающейся синтеза и исследования структуры ПАНИ и механизмов ее формирования, получения сульфирированного ПАНИ и его свойств, структуры и свойств композитных частиц на основе ПАНИ, таких как полиэлектролитные комплексы, композитные частицы со структурой ядро-оболочка. Отдельное внимание уделено описанию СПЩ. Обсуждаются и возможные области применения полученных материалов.

Во второй экспериментальной главе диссертации описаны объекты исследования, методики получения ПАНИ и СПАНИ, получения ПАНИ в присутствии латексных частиц и сульфирированного ПАНИ, а также в присутствии СПЩ, описаны использованные в работе физико-химические методы исследования свойств композитных материалов, охарактеризовано используемое оборудование.

Полученные в работе результаты и их интерпретация обсуждаются в третьей главе, состоящей из трех частей. Первая часть посвящена исследованию матричной полимеризации анилина в присутствии СПАНИ, полученного обработкой полианилина хлорсульфоновой кислотой в дихлорэтане. Степень сульфирования полученного полимера S/N равна 1, что позволяет характеризовать его как самодопированный полимер, то-есть допирание осуществляется за счет сульфогрупп, являющихся элементами структуры СПАНИ. Установлено присутствие в структуре СПАНИ как свободных сульфогрупп, так и сульфогрупп, участвующих в протонировании ПАНИ. При взаимодействии СПАНИ с положительно заряженным полиэлектролитом, таким как N-этил-4-винилпиридиний бромид, показана возможность образования как растворимых, так и нерастворимых комплексов с регулируемыми структурой и физико-химическими свойствами.

Исследована полимеризация анилина в присутствии СПАНИ. При этом установлено достаточно сильное взаимодействие растущих цепей ПАНИ с матричным СПАНИ.

Показано, что при образовании полимер-полимерных комплексов формируются компактные клубки за счет взаимодействия сульфогрупп СПАНИ с аминогруппами ПАНИ, тогда как СПАНИ имеет конформацию развернутого клубка из-за отталкивания сульфогрупп. Формирующиеся в этих условиях интерполимерные комплексы образуют в воде стабильные дисперсии.

Большое внимание в работе уделено изучению полимеризации анилина в присутствии латексных частиц - полистирольных микросфер. Установлено, что, начиная с концентрации анилина 0,025 моль/л, на поверхности микросфер формируется слой ПАНИ, толщина которого изменяется в интервале 12 – 25 нм в зависимости от концентрации анилина в реакционном растворе. То-есть формируются частицы со структурой ядро-оболочка, в которых ядром является полистирольная микросфера, а оболочка представляет собой слой полианилина, толщина которого определяется концентрацией анилина в реакционном растворе.

Для предотвращения дисперсионной неустойчивости автор предложил стабилизировать частицы путем обработки частиц 3-меркаптопропансульфонатом натрия, который нуклеофильно присоединяется к хинодиимиинной группе ПАНИ. В результате полимерная цепь приобретает заряд, что и обеспечивает ее дисперсионную устойчивость. Модифицированные таким образом композитные частицы полистирол/полианилин при концентрации до 3 мас. % образуют устойчивые водные дисперсии.

Особого внимания заслуживают результаты исследования полимеризации анилина в присутствии СПЩ, представляющих собой суспензию микросфер сополимеров стирола и метакриловой кислоты, на поверхности которого привиты макромолекулы сульфоната натрия. Полимеризация анилина исследована при различных значениях величины Z , представляющей собой отношение [анилин/ SO_3^-], в интервале от 0,21 до 9,3. Автором убедительно показано, что при значениях $Z \leq 3$ в процессе полимеризации анилина в присутствии СПЩ формируются композитные частицы, имеющие структуру ядро-оболочки. Ядром частицы является полистирол, а оболочка имеет сложный состав: внутренняя часть представляет собой комплекс ПАНИ с частью полистирольных лучей, а внешняя часть состоит из свободных лучей полистирола. При этом показано, что с увеличением параметра Z растет содержание ПАНИ в синтезированных композитных частицах. Проведенное автором исследования гидродинамических размеров СПЩ и частиц СПЩ-ПАНИ при различных значениях Z показало, что гидродинамический радиус частиц СПЩ-ПАНИ уменьшается как с увеличением ионной силы раствора, так и с увеличением отношения концентраций анилина и ионогенных групп. При исследовании морфологии частиц СПЩ-ПАНИ методом криогенной просвечивающей электронной микроскопии установлено, что при увеличении Z от 1 до 3 уменьшаются размеры лучей короны СПЩ-ПАНИ, представляющих собой вытянутые цепи полистиролсульфоната натрия (ПССNa) за счет увеличения концентрации интерполиэлектролитных комплексов, образующихся между ПАНИ и ПССNa.

Полученные при значениях $Z \leq 3$ композитные частицы на основе СПЩ и ПАНИ образуют водные дисперсии, устойчивые в течение нескольких месяцев, стабильность которых обусловлена как тем, что формирование ПАНИ происходит во внутренних слоях полиэлектролитных щеток около полистирольного ядра, так и наличием на поверхности свободных сульфогрупп, не взаимодействующих с ПАНИ. При увеличении Z от 3 до 5 комплекс ПАНИ формируется во всем объеме щеток. Это приводит к потере поверхностного заряда и агрегативной устойчивости частиц комплексов ПАНИ и СПЩ.

В целом диссертационная работа Коровина А.Н. представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне и вносящее существенный вклад в полимерную химию и науку о материалах.

К сожалению работа не лишена недостатков:

1. Обсуждая условия формирования сплошного замкнутого слоя ПАНИ строго на поверхности латексных частиц, автор приходит к заключению, что такие слои формируются при концентрации анилина в реакционном растворе 0,025 М. Однако рисунки 3.15в диссертации и бв автореферата демонстрируют образование нановолокон ПАНИ в объеме реакционного раствора уже при концентрации анилина 0,01 М. На стр. 78-79 автор пишет уже более осторожно: «...при концентрации анилина 0,025 М ПАНИ образуется преимущественно на поверхности латексных частиц», что в большей степени соответствует полученным результатам.
2. Нет достаточных доказательств приведенной на стр. 79 схемы 3.4, описывающей взаимодействие ПАНИ с 3-меркаптопропансульфонатом Na. Представленная схема получена по результатам исследования ИК-спектров. Однако, сами ИК-спектры в диссертации не приводятся. Об образовании 1,2,4-замещенных ароматических колец автор судит по полосе в области 1450 см^{-1} . Однако это не вполне корректно, так как в этой области должно быть сильное поглощение от трех CH_2 -связей и накладывается поглощение валентных колебаний C-C-связей фенильных колец ПАНИ. Достоверно судить об образовании 1,2,4-замещенных ароматических колец можно только по интенсивной полосе поглощения деформационных колебаний связей CH в области $700 - 800 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, должно появиться поглощение от катиона аммония. Однако убедиться в этом не представляется возможным из-за отсутствия ИК-спектров. Что касается полосы поглощения валентных колебаний связи C-S, ее трудно идентифицировать из-за очень низкой интенсивности.
3. К сожалению, не приводятся молекулярно-массовые характеристики СПАНИ и ПАНИ, нанесенного на латексные частицы.

Сделанные замечания ни в коей мере не уменьшают принципиальной значимости полученных результатов. В диссертации решена важная для полимерной науки задача, а именно, разработаны подходы к получению в условиях полимеризации анилина в

Автореферат и публикации адекватно и полно отражают основное содержание диссертации.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор
зав. лабораторией химии
полисопряженных систем ИНХС РАН

Г.П. Карпачева

Карпачева Галина Петровна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29.

т. 8(495) 955-42-55

Электронная почта: gpk@ips.ac.ru

www.ips.ac.ru



Подпись руки Г.П.Кашаевой удостоверяю

Ученых-секретарь ЦГХС РАН

кандидат химических наук, доцент

J. Koenig

Ю.В. Костица