

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Коровина Алексея Николаевича на тему: «Изучение свойств композитных частиц полианилина, полученных на сульфированных полимерных матрицах различной природы», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

Разработка новых методов синтеза водных дисперсий полианилина с контролируемым распределением частиц по размерам, является одной из первостепенных задач теории окислительной полимеризации. Возможность получения частиц полианилина или композиционных частиц, содержащих полианилин на поверхности, открывает новые возможности применения в изготовлении электропроводящих чернил, электрореологических жидкостей, тонких пленок и иммунологических тест-систем. Вместе с тем, направленное получение дисперсий с узким распределением частиц по размерам, содержащих полианилин в составе дисперсной фазы, до настоящего времени остается трудной и в целом нерешенной задачей. В этом отношении диссертационная работа А.Н. Коровина, направленная на синтез дисперсий полианилина с заданным средним размером частиц и узким распределением частиц по размерам, представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес, и **является актуальной**.

Диссертационная работа (изложена на 130 страницах и включает 15 схем, 6 таблиц и 51 рисунок) построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка сокращений и обозначений и списка литературы (152 библиографические ссылки) и является законченным научным исследованием, выполненным Автором самостоятельно от обозначения целей и задач до выполнения экспериментальной работы, написания научных статей и обсуждения результатов и формулировки выводов.

Во введении отражена актуальность темы исследования, а также сформулированы цель работы, её научная новизна, теоретическая значимость, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, и

личный вклад Автора. Даны сведения о структуре работы, её аprobации и публикациях по теме диссертации. Также отмечена общая методология проведения исследований, использованная соискателем.

Обзор литературы является аналитическим и включает рассмотрение оригинальных и обзорных работ, как классических, так и выполненных в последние два десятилетия, непосредственно связанных с темой диссертации. Значительным достоинством обзора литературы следует признать его логичное построение. Не оставляет сомнений, что цель и задачи работы, сформулированные Автором, в полной мере соответствуют тем актуальным проблемам, которые обозначены в результате глубокого анализа литературы.

Экспериментальная часть посвящена описанию свойств исходных веществ, методик проведения синтезов и методов исследования, использованных в работе. В целом экспериментальная часть написана на высоком уровне.

Обсуждение результатов является ключевой главой диссертационной работы и структурировано в соответствии с типами, использованных подходов для синтеза дисперсий полианилина и их стабилизаций. Рассмотрено три подхода к получению композиционных, содержащих полианилин, частиц дисперской фазы. Первый подход предполагает получение интерполимерных комплексов полианилина и сульфированного поланилина. Показано, что окислительная полимеризация анилина протекает в присутствии сульфицированного полианилина при концентрации анилина уже 10^{-3} моль/л, что является весомым аргументом в пользу реализации матричного механизма синтеза полианилина. Анализ строения полученных интерполимерных комплексов методом электронной спектроскопии дает дополнительное подтверждение этому предположению. Отдельное внимание уделяется синтезу и свойствам растворов сульфицированного полианилина. Исследование водных растворов сульфицированного полианилина методами вискозиметрии и светорассеяния позволило установить, что растворы являются истинными и определить коэффициенты диффузии макромолекул и влияние на их величину ионной силы раствора. Кроме того, определена

величина сегмента Куна для полианилина и продукта его сульфирования, полученные величины указывают, что рассматриваемые полимеры являются гибкоцепными. Значительное внимание уделено вопросам образования интерполимерного комплекса сульфирированного полианилина и поли-*N*-этил4-винилпиридиний бромида, а также подтверждению строения синтезированного сульфирированного полианилина и исследованию его кислотно-основных свойств.

Второй подход, использованный Автором для получения стабильных дисперсий композиционных частиц, содержащих полианилин, состоял в нанесении слоя полианилина на поверхность латексных частиц, содержащих на поверхности карбоксильные и сульфогруппы. В этом случае размер композиционных частиц, содержащих полианилин, определялся размерами исходных латексных частиц. На основании данных просвечивающей электронной микроскопии, оценена толщина образующегося на поверхности латексных частиц слоя полианилина и содержание полианилина в составе композиционных частиц. При этом Автор уделил значительное внимание поиску подходящего диапазона концентраций анилина в реакционной системе, обеспечивающего одновременно значительную толщину слоя полианилина на поверхности латексных частиц и отсутствие выраженных процессов образования новых частиц в системе. Обеспечение достаточной толщины слоя полианилина и его содержания в составе композиционных частиц позволило достичь их высокой электропроводности. Наконец, Автором описан оригинальный метод получения полых частиц полианилина, основанный на растворении латексного ядра в тетрагидрофуране. Строение полученных композиционных частиц надежно подтверждено методами электронной спектроскопии и ИК-спектроскопии.

Третий подход, к синтезу композиционных частиц, содержащий полианилин, состоит в окислительной полимеризации анилина в присутствии сферических полиэлектролитных щеток. Строение и морфология полученных частиц исследованы достаточно полно, а также определен электрохимический потенциал частиц до и после окислительной полимеризации анилина. Глубокое исследование агрегативной устойчивости

полученных дисперсий выявило, что анилин полимеризуется в глубине привитых цепей полистиролсульфата натрия ближе к поверхности латексной частицы. Продукты окислительной полимеризации анилина в присутствии сферических полиэлектролитных щеток исследованы методами электронной спектроскопии, ИК-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что электрическая проводимость синтезированных композиционных частиц ожидаемо возрастает при увеличении содержания полианилина.

Значительный интерес представляют результаты кинетических исследований окислительной полимеризации анилина в присутствии различных латексных частиц, а также в их отсутствии. В целом полученные данные указывают на локальное концентрирование мономера в поверхностных слоях латексных частиц, а также на уменьшение локальной концентрации окислителя в зоне реакции. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования агрегативной устойчивости композиционных частиц, полученных полимеризацией анилина в присутствии сферических полиэлектролитных щеток.

Выводы отражают существо полученных экспериментальных результатов, они достоверны, внутренне непротиворечивы и корректны. Достоверность полученных А.Н. Коровиным результатов подтверждается их взаимной согласованностью, а также использованием комплекса современных методов исследования адекватных поставленным задачам.

Рассмотрение содержания диссертации А.Н. Коровина, позволяет заключить, что её научная новизна состоит в следующем:

- показано, что водные растворы сульфирированного полианилина высокой степени сульфирования являются истинными, а также определены молекулярные характеристики сульфирированного полианилина;
- впервые доказано наличие матричного эффекта при окислительной полимеризации анилина в присутствии сульфирированного полианилина и показано, что образующиеся нерастворимые частицы интерполимерных комплексов образуют устойчивые водные дисперсии;

- обнаружено, что конформация цепей полианилина, образующегося при окислительной полимеризации анилина зависит от природы матрицы. В присутствии сульфированного полианилина, цепи образующегося полианилина в составе интерполимерного комплекса фиксируются в конформации развернутой цепи, тогда как при полимеризации анилина в присутствии латексных частиц, цепи полианилина прибывают в конформациях свернутых цепей;
- предложен метод достижения агрегативной устойчивости латексных частиц, поверхность которых покрыта слоем полианилина, путем модификации меркаптопропансульфоновой кислотой;
- впервые выявлены физико-химические закономерности окислительной полимеризации анилина в присутствии сферических полимерных щеток, установлено строение и морфология образующихся частиц, их электрическая проводимость в зависимости от концентрации анилина в реакционной среде, а также факторы, определяющие агрегативную устойчивость соответствующих дисперсий;
- установлено, что в присутствии латексных частиц, несущих кислотные группы мономер, концентрируется в поверхностных слоях, а концентрация пероксидсульфат-иона, напротив, оказывается меньше, чем в объеме раствора.

Практическая значимость диссертационной работы А.Н. Коровина обусловлена разработкой методологии, позволяющей контролировать размер композиционных частиц, содержащих полианилин, их агрегативную устойчивость и электрическую проводимость. Это особенно важно для создания антистатический и проводящих покрытий, иммуносенсоров и систем доставки биологически активных веществ.

Работа А.Н. Коровина прошла значительную апробацию на международных и всероссийских конференциях. По материалам диссертации опубликовано пять статей в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, что значительно превышает минимально установленные требования по числу публикаций в журналах этой категории, предъявляемые к кандидатским

диссертациям. Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание диссертации, её научную новизну и практическую значимость, а также основополагающий вклад А.Н. Коровина во всю совокупность полученных результатов, представленных в диссертации, её написание и публикацию статей и тезисов докладов конференций.

По объектам, методам исследования и сформулированным выводам диссертационная работа А.Н. Коровина соответствует **паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения в областях исследований 1 и 2**.

Несмотря на высокую оценку работы, в целом по тексту диссертации имеются **следующие замечания:**

- 1) в диссертации имеются терминологические неточности и опечатки. Так на стр. 16 говорится о «константе кислотности иминогрупп», хотя конечно речь должна идти о кислотности соответствующей сопряженной кислоты, на стр. 25 говориться о «скорости добавления инициатора», хотя пероксадисульфат аммония берется в эквимолярном количестве или даже в избытке и строго говоря инициатором не является; применительно к окислительной полимеризации также неудачно использование понятия о «реинициировании цепи» на стр. 25. На стр. 42 и 43 неудачно «Это объясняется тем, что она (оболочка ПАНИ) включает в свой состав частицы ПАНИ, адсорбированные на поверхность частиц ПАНИ, образующихся в ходе полимеризации в растворе». Очевидно, здесь нельзя говорить об адсорбции, а только лишь о коагуляции частиц, образующихся в процессе окислительной полимеризации анилина. Также на стр. 44 сложноэфирные группы полиметилметакрилата ошибочно названы карбоксиметильными, а на стр. 102 обнаружены ошибки в размерности констант скоростей для реакций второго порядка. На странице 67, раздел 3.1.4 назван «Интерполиэлектролитный комплекс СПАНИ-ПАНИ», а речи в нем об этом комплексе не идет. Весь раздел посвящен рассмотрению комплекса сульфирированного полианилина и поли-N-этил4-винилпиридиний бромида;
- 2) на страницах 60 и 61 Автор утверждает «Поскольку полученный в данной работе СПАНИ растворим в растворах с кислым pH и допирован, то

можно заключить, что часть сульфогрупп СПАНИ участвует во внутреннем допировании имино-групп, а другая часть сульфогрупп является свободной и обеспечивает растворимость СПАНИ в воде (схема 3.1). Полученный СПАНИ характеризуется высокой растворимостью в воде (~ 32 мг/мл), что ниже растворимости внешне-допированного полианилина (51 мг/мл) СПАНИ с близкой степенью сульфирования. Более низкая растворимость внутренне допированного СПАНИ, возможно объясняется более низкой сольватацией сульфогрупп, участвующих в допировании». Во-первых, подобная «классификация» сульфогрупп искусственна, так как очевидно, что катион-радикальные центры делокализованы по цепи. Во-вторых, вероятно, большая растворимость внешне допированного сульфирированного полианилина (той же степени сульфирования, что и при внутреннем допировании) связана, просто с наличием большего количества анионов, способных к гидратации, в расчете на один атом азота в полимерной цепи;

3) на странице 63 утверждается «Из наклона соответствующих прямых в соответствии с уравнением Хаггинса рассчитывали постоянную Хаггинса k' . Полученные значения $[\eta]$ и k' приведены в таблице. Как видно из таблицы, для всех исследованных систем значение постоянной Хаггинса оказалось больше 0.5 – величины, характерной для полимера в термодинамически идеальном растворителе, а значит ни концентрированную серную кислоту, ни растворы в воде и солевых растворах не являются термодинамически хорошими растворителями для этих полимеров».

Очевидно это утверждение некорректно, так как вискозиметрическая константа Хаггинса не имеет ничего общего с параметром взаимодействия Хаггинса, который и является мерой термодинамического качества растворителя. Однако последний в работе не определялся и утверждать, что-либо с уверенностью о качестве растворителей Автор не может;

4) на стр. 67 и 69 Автор связывает высокую гибкость цепей полианилина и сульфирированного полианилина с возможностью вращения вокруг связей $C_{Ar}-N$. Хотя полианилин принадлежит к гибкоцепным полимерам, по длине цепи действует эффект сопряжения. При этом возможность вращения вокруг связей $C_{Ar}-N$, которую предполагает Автор исходя из факта небольшой

величины сегмента Куна для полианилина, кажется нереализуемой. Наиболее вероятно, что гибкость цепи полианилина имеет персистентную природу с небольшой персистентной длиной цепи. При этом небольшая величина персистентной длины хорошо согласуется с известными данными литературы, указывающими на выход соседних циклов в цепи полианилина из плоскости на небольшой угол.

5) на странице 80, при расчете содержания полианилина в композиционных частицах, использована плотность полианилина равная 1,3 г/см³. Не имея принципиальных возражений против принятой величины, необходимо отметить, что не лишним было бы её обоснование, так как плотность полианилина сильно зависит от природы противоионов, уровня окисления цепи и морфологии. Следовало также провести анализ чувствительности вычисляемой величины содержания полианилина в композиционных частицах к величине плотности полианилина, в тех пределах, в которых она может варьироваться в соответствии с данными литературы.

6) неудачной, является методика, лежащая в основе определения длительности индукционного периода, основанная на пересечении прямой аппроксимирующей участок кривой быстрого роста оптической плотности, с осью абсцисс. Этот подход создает сильную зависимость индукционного периода от тангенса угла наклона аппроксимирующей прямой, что не позволяет отразить действительное время видимого начала реакции.

7) на стр. 102-104, при количественном анализе кинетических данных, имеется видимое противоречие. Константы скорости для окислительной полимеризации анилина в присутствии ПСС, описывались уравнением (3.6) с локальными исходными концентрациями анилина и пероксадисульфат-иона равными средним по объему системы. При этом далёе определенные константы скорости используются как постоянные параметры, а локальные концентрации принимаются параметрами варьируемыми и вычисляются для различных случаев. Примечательно, что для окислительной полимеризации анилина в присутствии СПЩ Автор сохраняет константы скорости такими же, как для полимеризации анилина в присутствии ПСС без видимого

обоснования, которое было бы нeliшним. Болеё того, Автор изменяет начальные локальные концентрации мономера и окислителя при варьировании концентрации ПСС в системе. Однако не объяснено, почему при концентрации мономера и ПСС в системе равных 0.01 моль/л локальные концентрации окислителя и анилина такие же, как средние по объему, а при концентрации мономера и ПСС 0.001 моль/л, сильно отличаются от средних по объему. Видимо, полученные параметры кинетической модели носят формальный характер и излишне наделять их физическим смыслом не следует.

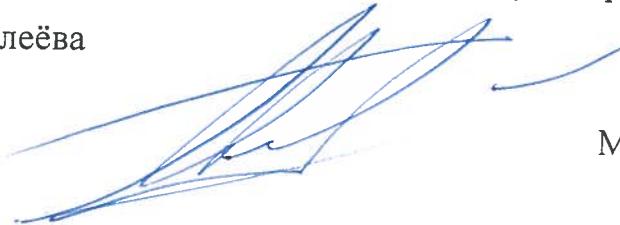
Перечисленные замечания не затрагивают основных положений диссертации и не влияют на исключительно положительную оценку диссертационной работы Алексея Николаевича Коровина. В целом А.Н. Коровиным предложены подходы к получению дисперсных систем с контролируемым распределением электропроводящих полианилинсодержащих частиц по размерам. Результаты, приведенные в диссертации, носят принципиальный характер, являются актуальными и характеризуются высоким уровнем научной новизны и практической значимости.

По совокупности актуальности, научной новизны и практической значимости диссертация А.Н. Коровина «Изучение свойств композитных частиц полианилина, полученных на сульфированных полимерных матрицах различной природы», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для развития химии высокомолекулярных соединений в отрасли разработки новых методов проведения дисперсионной окислительной полимеризации анилина, и соответствует критериям п. 9. Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её Автор – Алексей Николаевич Коровин достоин присуждения

**ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 –
Высокомолекулярные соединения.**

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры биоматериалов ФГБОУ
ВО Российского химико-технологического университета имени
Д.И. Менделеёва



Межуев Ярослав Олегович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеёва» Адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9
Телефон: 8-926-549-69-85
e-mail: valsorja@mail.ru

Подпись доктора химических наук, доцента, профессора кафедры
биоматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеёва Ярослава Олеговича Межуева

у д о с т о в е р я ю

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеёва, кафедра



Н.К. Калинина