

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор
«МИРЭА-Российский
технологический университет»
д.х.н., проф. Прокопов Н.И.
«13 » ноября 2018 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Коровина Алексея Николаевича
«ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ЧАСТИЦ ПАНИ, ПОЛУЧЕННЫХ НА
СУЛЬФИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности
02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

В настоящее время ведутся активные исследования по получению композитных материалов на основе электропроводящих полимеров, одним из важнейших представителей которых является полианилин. Одним из актуальных направлений таких исследований является получение водных дисперсий полианилина, функциональные свойства которого обеспечивают широкий потенциал применений материалов на его основе, к которым относятся как низкотоксичные противокоррозионные и антистатические покрытия, так и проводящие пленки для сенсоров, электрохромных и мемристивных элементов. Диссертационная работа Коровина А.Н. является высококвалифицированным фундаментальным научным исследованием, которое посвящено получению агрегативно-устойчивых в водной среде проводящих частиц полианилина, в том числе со структурой ядро-оболочка, путем полимеризации анилина в присутствии сульфированных полимерных матриц.

В качестве матриц для полимеризации анилина в работе использованы сульфированный полианилин, содержащий сульфогруппу практически в каждом кольце, и полимерные микросферы двух типов: частицы, содержащие в поверхностном слое сульфогруппы, и частицы модифицированные полистиролсульфокислотой. Выбор матрицы позволяет изучить взаимосвязь между природой сульфированной матрицы и проводимостью, морфологией и агрегативной устойчивостью получаемых на ее основе композитных частиц, что позволит разработать критерии для направленного синтеза композитных частиц для получения проводящих частиц ПАНИ, с наибольшей проводимостью и агрегативной устойчивостью в водной среде.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (152 наименования). Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 52 рисунка, 6 таблиц, 15 схем.

Во введении дано обоснование актуальности диссертационной работы, убедительно раскрыты её цель и задачи, показана её теоретическая и практическая значимость, перечислены использованные в работе подходы и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора, а также представлены данные по апробации работы и опубликованные статьи в рецензируемых научных журналах, соответствующих требованиям ВАК.

В литературном обзоре (Глава 1) детально рассмотрены физико-химические свойства ПАНИ, особенности его синтеза в различных условиях. Значительное вниманиеделено свойствам ПАНИ, полученного в присутствии полимерных матриц различной природы.

В экспериментальной части (Глава 2) приведены подробные характеристики использованных реагентов, методики получения и изучения свойств композитных частиц на основе ПАНИ, а также адекватно описаны физико-химические методы исследования. Использование сочетания различных методов исследования позволяет говорить о высокой надежности экспериментальных данных.

Третья глава диссертационной работы посвящена обсуждению полученных результатов.

Первый раздел обсуждения результатов посвящен получению и исследованию свойств сульфирированного полианилина и изучению его комплексов с поликатионами. Проведено детальное исследование свойств СПАНИ методами электронной, ИК, ^1H -ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Сочетанием методов потенциометрического титрования и электронной спектроскопии растворов сульфирированного полианилина показано, что только часть сульфогрупп участвует в допировании СПАНИ. Соискателем подробно изучено поведение этого полимера в растворе, продемонстрированы и исследованы его полиэлектролитные свойства при взаимодействии с поликатионом поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом (ПЭПБ). Показано, что при взаимодействии сульфирированного ПАНИ с поликатионом возможно образование как стехиометрических нерастворимых, так и нестехиометрических водорастворимых комплексов, структурой и физико-химическими свойствами которых можно управлять, изменяя мольное соотношение [ПЭПБ]/[СПАНИ] в системе и вводя низкомолекулярный электролит NaBr. В работе впервые продемонстрировано, что при окислительной полимеризацией АНИ при

в присутствии СПАНИ, образуется комплекс ПАНИ-СПАНИ. Показано, что стабильные дисперсии частиц СПАНИ-ПАНИ образуются при полимеризации АНИ в присутствии эквимолярной основомольной концентрации СПАНИ. Электропроводность таких композитных частиц на два порядка превышает электропроводность исходного СПАНИ.

Во втором разделе работы тщательно изучены свойства композитных частиц со структурой ядро-оболочка, полученных при полимеризации анилина в присутствие полимерных микросфер, содержащих сульфогруппы в приповерхностном слое. Показано, что использование такого вида матрицы не позволяет получать дисперсионно устойчивые композитные частицы, и кроме того, полианилин в ходе полимеризации может образовываться как на поверхности латексных частиц, так и в объеме полимеризационной смеси. Однако, соискателю удалось найти условия, при которых полианилин формируется преимущественно на поверхности полимерных микросфер с образованием частиц со структурой ядро-оболочка и разработать методику модификации композитных частиц 3-меркаптопропансульфонатом натрия, которая позволила получить их агрегативно устойчивые дисперсии с проводимостью на уровне 10^{-2} См/см.

В третьем разделе рассматривается вопрос полимеризации анилина в присутствии сферических полиэлектролитных щеток, представляющих собой полимерные микросфера, модифицированные полистиролсульфокислотой. Показано, что использование такой матрицы позволяет получить устойчивые дисперсии композитных частиц со структурой ядро-оболочка и проводимостью на уровне 0,1 См/см. Благоприятное впечатление оставляет тщательное изучение электрохимических, гидродинамических свойств частиц и их морфологии методом криогенной электронной микроскопии (крио-ПЭМ), которое позволило сформулировать предположение о структуре оболочки частиц и причинах их агрегативной устойчивости.

В разделе «Заключение» дано краткое и ясное описание целей и результатов работы.

В разделе «Выводы» сформулированы основные результаты работы, полностью соответствующие её целям и задачам.

Вместе с тем по диссертационной работе необходимо сделать несколько замечаний.

1) В работе получены материалы с различной проводимостью, однако наибольшие значения проводимости, полученные для материалов на основе полианилина и полимерных микросфер (стр.82), а также полианилина и сферических полимерных щеток (стр.97) находятся на уровне 0,1 См/см. Данные значения проводимости значительно меньше значений, характерных для полианилина на уровне 3-5 См/см (стр.20).

Проводимость композитных частиц полианилина является весьма важным параметром для их практического применения, однако Автор не приводит причины такого влияния матрицы на проводимость материала.

2) В описании на стр.105-106 механизма образования частиц ядро-оболочки указывается на существенное различие механизмов образования частиц с морфологией ядро-оболочки при полимеризации анилина в присутствии полимерных микросфер содержащих сульфогруппы в приповерхностном слое, а также в присутствие сферических полизелектролитных щеток. Утверждается, что в первом случае образование частиц происходит посредством образования частиц полианилина адсорбирующихся на поверхность латексных частиц, а во втором – посредством полимеризации на поверхности концентрированного мономера. Несмотря на то, что оба предложенных механизма представляются возможными, в работе не приведены необходимые для их аргументации сведения о начальных стадиях полимеризации анилина.

Вышеизложенные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Она является фундаментальным оригинальным научным исследованием, которое позволяет глубже понять влияние природы сульфированной матрицы на свойства получаемых при полимеризации в их присутствии композитных частиц, содержащих полианилин.

Заключение

В целом, диссертационная работа Коровина Алексея Николаевич «**Изучение свойств композитных частиц ПАНИ, полученных на сульфированных полимерных матрицах различной природы**» представляет собой завершенное квалификационное исследование и имеет ярко выраженный фундаментальный характер в области химии высокомолекулярных соединений, а также направленную практическую значимость. Следует отметить, что результаты диссертационной работы изложены в 10 печатных работах (из них 5 статей опубликованы в рецензируемых научных журналах, в т.ч. высокорейтинговых, соответствующих требованиям ВАК) и неоднократно апробированы на российских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы использованы при проведении научных исследований в области химии высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, а также в учебном процессе при подготовке соответствующих специалистов (по специальностям «Высокомолекулярные соединения», «Коллоидная химия», «Технология переработки полимеров»), в том числе для преподавания в РТУ МИРЭА, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГУ им. М.В. Ломоносова.

Научные результаты диссертационной работы являются достоверными и новыми и соответствуют паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения в пунктах:

2) Молекулярная физика полимерных цепей, их конфигурации и конформации, размеры и формы макромолекул, молекулярно-массовое распределение полимеров.

3) Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров.

4) Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов.

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.

Диссертационная работа оценивалась в соответствии с требованием п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям. Диссертационная работа Коровина Алексея Николаевича является научно-квалификационной работой, в которой решены задачи, имеющие существенное значение для химии высокомолекулярных соединений, а именно:

- найдены условия получения агрегативно устойчивых проводящих частиц со структурой ядро-оболочка с оболочкой из полианилина различной толщины и проводимостью до 0,1 См/см;
- синтезированные соединения могут быть использованы для получения антикоррозионных, антистатических покрытий, пленок для сенсоров и электрохромных и мемристивных устройств.

Диссертационная работа Коровина А.Н. по своей новизне, актуальности и практической значимости удовлетворяет основным требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор, Коровин Алексей Николаевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой

степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Доклад Коровина А.Н. по диссертационной работе заслушан и обсужден на заседании семинара кафедры «Химии и технологии высокомолекулярных соединений имени Медведева С.С.» института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова Российского технологического университета (протокол №3 от 26 октября 2018 г.).

Профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА-Российский технологический университет», доктор химических наук (специальность 02.00.11 – Коллоидная химия, профессор

Грицкова Инесса Александровна
gritskova@mirea.ru, 8926-094-25-22

Грицкова

Ученый секретарь кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА-Российский технологический университет», кандидат химических наук, доцент

Лобанова Надежда Александровна
lobanova@mirea.ru, 8916-672-76-85

Лобанова