

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 002.085.01. на базе Федерального Государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

дата защиты 29.11.2018 г протокол № 4

О присуждении Коровину Алексею Николаевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация в виде рукописи на тему «Изучение свойств композитных частиц полианилина, полученных на сульфированных полимерных матрицах различной природы» по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите «27» октября 2018 года, протокол № 3, диссертационным советом Д 002.085.01 на базе Федерального Государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70 (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель, Коровин Алексей Николаевич, 1987 года рождения, в 2009 г. с отличием окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (ФГБОУ ВО МГУ имени М.В.Ломоносова), химический факультет по специальности «Химия».

С 2010 по 2013 год обучался в аспирантуре на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета ФГБОУ ВО МГУ имени М.В.Ломоносова.

Работает лаборантом-исследователем в Национальном Исследовательском Центре «Курчатовский институт».

Диссертация выполнена в Лаборатории полиэлектролитов и биополимеров, кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель – доктор химических наук, **Сергеев Владимир Глебович**, ФГБОУ ВО МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, заведующий кафедрой коллоидной химии.

**Официальные оппоненты:**

**Карпачева Галина Петровна**, доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией химии полисопряженных систем, ФГБУН ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, г. Москва.

**Межуев Ярослав Олегович**, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры биоматериалов ФГБОУ ВО Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва.

**Ведущая организация** ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва. (заключение составлено профессором 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», доктором химических наук Грицковой Инесской Александровной и утверждено первым проректором «МИРЭА-Российский технологический университет» доктором химических наук, профессором Прокоповым Николаем Ивановичем) в своем положительном заключении

указала, что диссертационная работа является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена задача, имеющая существенное значение для химии высокомолекулярных соединений, а именно: получение агрегативно-устойчивых в водной среде проводящих частиц с морфологией «ядро-оболочка», содержащих в качестве оболочки полианилин.

В отзыве содержится ряд 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-оболочка указывается на существенное различие механизмов образования частиц с морфологией ядро-оболочка при полимеризации анилина в присутствии полимерных микросфер содержащих сульфогруппы в приповерхностном слое, а также в присутствии сферических полиэлектролитных 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.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Соискатель имеет 25 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 11 работ, из них в рецензируемых научных журналах опубликовано 5 статей и 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Соискателем предоставлены достоверные сведения обо всех опубликованных работах, авторский вклад соискателя в получение результатов, подготовку и опубликование работ основополагающий. Число работ по теме диссертации значительно превышает минимально установленные требования по числу публикаций в журналах этой категории, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

**Наиболее значимые работы по теме диссертации:**

1. Korovin A.N., Sergeyev V.G., Pyshkina O.A., Hanske Ch., Fery A., Wittemann A., Tsarkova L. "Nanoreactor assisted polymerization of aniline toward stable dispersion of conducting particles"// Macromolecular Rapid Communication. 2011. Vol. 32, P. 462–467.
2. Korovin A.N., Sergeyev V.G., Pyshkina O.A., Tsarkova L. "Spherical Polyelectrolyte Brushes as Templates for Stable Dispersions of Polyaniline Based Conducting Particles" // Macromolecular Symposia. 2012. Vol. 317-318, P.137–141.
3. Korovin, A.N., Kubar'kov, A.V., Milakin, K.A., Pyshkina, O.A. Sergeyev, V.G. "Synthesis and properties of latex particles with polyaniline shells" // Colloid J. 2016. Vol. 78, P.772–779.

**На диссертацию и автореферат поступило 3 отзыва:**

1. Отзыв научного сотрудника лаборатории полимерных материалов Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», кандидата химических наук Кулебякиной Алевтины Игоревны, положительный со следующими замечаниями.

- На рис. 11 представлены ИК-спектры композитных частиц полианилина, полученных в присутствии полимерных щеток. Полосы спектров использованы для оценки содержания полианилина в композите. Стоило бы привести на спектрах базовые линии, т.к. в данном случае это является непростым вопросом и напрямую влияет на точность расчетов.
- Хотелось бы, чтобы в выводах нашли отражение исследования комплексов сульфированного полианилина и поли(*N*-этил-4-винилпиридиний бромида), т.к. это хотя и вспомогательный результат, но представляется важным для понимания строения комплексов полианилина и сульфированного производного.

2. Отзыв старшего научного сотрудника, института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, отдела высокомолекулярных соединений, лаборатории физической химии полимеров, доктора физико-математических наук Годовского Дмитрия Юльевича, положительный со следующим замечанием:

- В качестве замечания к работе можно отметить отсутствие оценки молекулярной массы полианилина в составе композитов.

3. Отзыв старшего научного сотрудника, Института биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, отдела биоматериалов и бионанотехнологий, лаборатории полимеров для биологии, кандидата химических наук Ягудаевой Елены Юрьевны, положительный со следующим замечанием;

- Матричная полимеризация анилина в присутствии сульфированных матриц проводится в работе с добавлением дополнительной кислоты HCl, которая необходима для обеспечения постоянного значения pH во всех экспериментах. Нужно отметить, что наличие дополнительной кислоты может изменять характер протекания матричной

полимеризации, и следовало бы провести также дополнительные исследования и в её отсутствие.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью и достижениями соответствующих ученых в области синтеза и исследования свойств полисопряженных полимеров и полимерных микрочастиц.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Проведено сравнительное исследование композитных частиц, полученных полимеризацией анилина в присутствии сульфированных полимерных матриц различных типов, таких как: сульфирированный полианилин и полистирольные микросферы, содержащие сульфогруппы в приповерхностном слое или привитые макромолекулы полистиролсульфоната натрия.

Впервые показано, что полимеризация анилина в присутствии сульфирированного полианилина приводит к образованию агрегативно устойчивых частиц интерполиэлектролитного комплекса, и данная реакция имеет матричный характер.

Определены условия, при которых при полимеризации анилина в присутствии полистирольных микросфер полианилин образуется преимущественно на их поверхности при размере частиц 650 нм, концентрации анилина и содержании частиц в реакционной среде 0,025 М и 1 мас.% соответственно, формируя композитные частицы со структурой «ядро-оболочка». Показано, что толщиной слоя полианилина и проводимостью получаемых композитных частиц можно управлять в диапазоне от  $10^{-4}$  См/см до 1 См/см изменением концентрации анилина в реакционной смеси.

Разработан метод получения агрегативно устойчивых полистирольных микросфер с полианилином на поверхности путем их модификации меркаптопропансульфонатом натрия. Показано, что данная модификация

приводит к незначительному уменьшению проводимости композитных частиц.

Впервые показано, что при полимеризации анилина в присутствии полистирольных микросфер с привитыми макромолекулами полистиролсульфоната натрия (сферические полиэлектролитные щетки) образуются агрегативно устойчивые полимерные микросфера со структурой «ядро-оболочка». Определена структура образующихся частиц и установлено, что оболочка состоит из нестехиометрического комплекса полианилин-полистиролсульфонат натрия, в котором несвязанные макромолекулы полистиролсульфоната натрия обеспечивают агрегативную устойчивость частицам.

**Теоретическая значимость** работы заключается в том, что впервые установлены физико-химические закономерности окислительной полимеризации анилина в присутствии полимерных микросфер, содержащих сульфогруппы на поверхности, или содержащих привитые цепи полистиролсульфоната натрия.

Впервые показано наличие матричного эффекта при окислительной полимеризации анилина в присутствии сульфирированного полианилина. Обнаружено, что конформация цепей полианилина зависит от природы матрицы: в присутствии сульфирированного полианилина в составе интерполимерного комплекса полианилин образуется в конформации развернутой цепи, тогда как при полимеризации анилина в присутствии сферической полиэлектролитной щетки из полистиролсульфоната натрия цепи полианилина принимают свернутую конформацию.

**Практическое значение** работы заключается в разработке новых методов получения частиц типа «ядро-оболочка» субмикронных размеров, содержащих полианилин, позволяющих контролировать их размер в диапазоне от 100 нм до 850 нм, толщину слоя проводящего полимера на поверхности частиц, которая может достигать 25 нм, их агрегативную устойчивость в водных средах и проводимость до 1 См/см, что открывает

возможности применения частиц в качестве электронных чернил и электрореологических жидкостей.

**Оценка достоверности результатов** выявила, что исследование выполнено на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Результаты исследования получены с помощью современных физико-химических методов, полученные данные проанализированы и интерпретированы корректно, полученные результаты являются внутренне непротиворечивыми и достоверными.

**Личный вклад соискателя** заключался в участии на всех этапах диссертационного исследования: сборе и анализе литературных данных, в планировании и постановке целей и задач, разработке методов их решения, непосредственном проведении и участии в научных экспериментах, а также в обработке, анализе и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций на основе выполненных исследований и представлении результатов на тематических конференциях.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идеальной линии и взаимосвязи выводов.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация А.Н. Коровина является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных им систематических исследований предложены новые концепции получения композитных полимерных частиц матричной полимеризацией анилина.

По совокупности актуальности решаемых проблем, достоверности, научной и практической значимости результатов, представленная Коровиным Алексеем Николаевичем диссертация «Изучение свойств композитных частиц полианилина, полученных на сульфированных полимерных матрицах различной природы» соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением

Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (г. Москва), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, и положениям паспорта специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, а ее автор Коровин Алексей Николаевич заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 15 докторов наук, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» 16, «против» - нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель  
диссертационного совета  
Д 002.085.01,  
д.х.н., чл.-корр. РАН

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.х.н.

A handwritten signature consisting of a stylized "O" and a checkmark-like flourish.

Озерин Александр Никифорович

Бешенко Марина Александровна