

"УТВЕРЖДАЮ"

и.о. Декана химического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
чл.-корр. РАН, профессор Калмыков С.Н.

«06» июня 2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА»

Выписка из протокола № 09/18

**заседания кафедры высокомолекулярных соединений химического
факультета Федерального государственного бюджетного
образовательного
учреждения высшего образования «Московский государственный
университет имени М. В. Ломоносова» от 6 июня 2018 г.**

Диссертация Коровина Алексея Николаевича на тему «Изучение свойств композитных частиц полианилина, полученных на сульфированных полимерных матрицах различной природы» 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».

В 2009 г. Коровин А.Н. с отличием окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет по специальности «Химия».

Диссертационная работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования

«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

В период подготовки диссертации с октября 2010 г. Коровин Алексей Николаевич являлся аспирантом на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», тема работы утверждена 11 октября 2010 г. (протокол заседания № 08/10 от 11.10.2010).

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2013 г. Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химическим факультетом.

С 01 февраля 2011 г. по 30 января 2014 г. Коровин Алексей Николаевич работал инженером кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». А с февраля 2014 г. по настоящее время он сотрудник Лаборатории полимерных материалов отдела нанобиоматериалов и структур Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий НИЦ «Курчатовский институт»

Научный руководитель:

Сергеев Владимир Глебович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, заведующий кафедрой коллоидной химии.

На заседании кафедры высокомолекулярных соединений 06 июня 2018 г. №09/18 присутствовали 40 человек, в том числе: д.х.н., профессор Ярославов А.А., д.х.н., профессор Шибаев В.П., к.х.н., доцент Ужинова Л.Д., д.х.н., в.н.с. Мелик-Нубаров Н.С., д.б.н., в.н.с. Гроздова И.Д., д.х.н., профессор Изумрудов В.А., д.х.н., доцент Лысенко Е.А., д.х.н., в.н.с. Заремский М.Ю., д.х.н.

профессор РАН Черникова Е.В. и др.

Слушали: доклад Коровина А.Н. по материалам диссертационной работы «Изучение свойств композитных частиц полианилина, полученных на сульфированных полимерных матрицах различной природы», выполненной в соответствии с плановыми исследованиями, проводимыми на указанной кафедре (тема: «Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений»; № Государственной регистрации 01201168312).

В дискуссии приняли участие: д.х.н., профессор Ярославов А.А., к.х.н., доцент Ужинова Л.Д., д.х.н., профессор Изумрудов В.А., д.х.н., профессор Шibaев В.П., д.х.н., доцент Лысенко Е.А.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Выполненная работа является актуальной, так как за счет сочетания таких свойств, как электронная и ионная проводимость, электрохимическая и окислительно-восстановительная активность полианилин (ПАНИ) является одним из наиболее важных представителей класса проводящих полимеров с большим потенциалом применения. Однако, применение ПАНИ ограничивается его чрезвычайно низкой растворимостью в воде и большинстве известных растворителей. Один из путей устранения этого недостатка состоит в получении композиционных систем, сочетающих проводимость ПАНИ и дисперсионную устойчивость полимерной матрицы. Использование сульфированных полимерных матриц, таких как линейные гибкоцепные полианионы, позволяет получать дисперсионно устойчивые в воде материалы, однако с помощью таких матриц сложно контролировать размер образуемых композиционных частиц. Между тем, такой контроль бывает особенно необходим для ряда практических приложений, в том числе при получении покрытий и тонких пленок, электронных чернил, и электрореологических жидкостей. Частицы контролируемого размера с морфологией ядро-оболочка можно получить полимеризацией анилина в присутствии латексных частиц заданного размера, содержащих сульфогруппы

на поверхности, однако существующие в настоящее время подходы не позволяют получить устойчивые дисперсии таких частиц.

Таким образом, крайне актуальной является разработка методов получения дисперсионно устойчивых в воде электропроводящих частиц с контролируемым размером, а также изучение влияния структуры матрицы, условий синтеза и состава частиц на их дисперсионную устойчивость, морфологию поверхности и проводимость.

Степень разработанности темы. В литературе предложены различные подходы проведения матричного синтеза полианилина. Использование в качестве матриц гибкоцепных полианионов, способных к взаимодействию с ПАНИ, позволяет получать дисперсионно-устойчивые частицы на основе ПАНИ, однако не позволяет контролировать их размер. Контроль размера возможен при использовании в качестве матрицы латексных частиц, однако получаемые в этом случае композитные частицы латекс-ПАНИ не обладают дисперсионной устойчивостью.

Таким образом, несмотря на значительное количество работ, посвященных полианилину, к настоящему времени не разработаны методы получения композитных частиц, контролируемого размера, сочетающих в себе проводимость полианилина (1 См/см) и дисперсионную устойчивость в воде. Также отсутствуют работы, посвященные исследованию влияния условий полимеризации анилина на морфологию композитных частиц латекс-ПАНИ, а именно контролю толщины и однородности слоя ПАНИ на поверхности латексных частиц. Кроме того, отсутствуют сведения о полимеризации анилина в присутствии проводящих полимерных матриц, таких как сульфированный полианилин (СПАНИ-ПАНИ), и латексных частиц, к которым привиты цепи полиэлектролитов представляющих собой сферическую полиэлектролитную щетку (СПЩ).

Цель работы. Цель работы состояла в разработке подходов к получению композитных частиц полианилина, дисперсионно устойчивых в воде, обладающих контролируемой морфологией и высокой проводимостью путем

полимеризации анилина в присутствии сульфированных полимерных матриц различной архитектуры.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных подходов и методов: инфракрасная и электронная спектроскопия, потенциометрическое титрование, элементный анализ, четырехточечный метод измерения электропроводности, скоростную седиментацию, динамическое рассеяние света, вискозиметрию, просвечивающую электронную микроскопию и протонный ядерно-магнитный резонанс. Основные результаты диссертационной работы были представлены на IV Каргинской конференции «Полимеры 2007», Москва, Россия (2007), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, Россия (2008) и «Ломоносовской конференции студентов и молодых ученых», Москва, Россия (2008), V Каргинской конференции «Полимеры-2010», Москва, Россия (2010), Международном симпозиуме «Advanced nanomaterials», Ульм, Германия (2011), 14-ом симпозиуме IUPAC по макромолекулярным комплексам, Хельсинки, Финляндия (2011).

Личное участие Коровина А.Н. в получении результатов, изложенных в диссертации заключалось в участии на всех этапах диссертационного исследования: в планировании и постановке задач, сборе и анализе литературных данных, непосредственном участии в научных экспериментах, а также в обработке, анализе и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций по теме выполненного исследования и участии в тематических конференциях.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что установлено влияние структуры сульфированной матрицы на дисперсионную устойчивость, морфологию и проводимость материалов на основе полианилина и сульфированных полимерных матриц различной природы.

Полученные знания могут представлять особый интерес для прогнозирования свойств материалов и их направленного синтеза.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработаны способы и методики получения стабильных дисперсий ПАНИ в виде комплексов СПАНИ-ПАНИ, частиц латекс-ПАНИ и СПЦ-ПАНИ с контролируемой проводимостью, которые могут быть использованы для получения антистатических и проводящих покрытий с проводимостью в интервале $10^{-4} - 10^{-2}$ См/см и 0,1 – 1,0 См/см.

Научная новизна работы.

Впервые осуществлена матричная полимеризация анилина в присутствии матриц сульфированного полианилина и сферической полиэлектролитной щетки. Впервые установлено влияние условий полимеризации анилина в присутствии сульфированных полимерных матриц (СПАНИ, латексные частицы и сферическая полиэлектролитная щетка) на строение, морфологию и физико-химические свойства продуктов полимеризации. Впервые изучено влияние природы сульфированных полимерных матриц на морфологию и физико-химические свойства получаемых материалов.

При этом впервые установлено, что:

- при использовании СПАНИ в качестве матрицы формируются дисперсионно устойчивые частицы комплексов СПАНИ-ПАНИ. При этом проводимость частиц на 2 порядка превышает проводимость СПАНИ. По поглощению дисперсий в видимой-ИК области продемонстрировано, что полианилин в составе частиц СПАНИ-ПАНИ находится преимущественно в конформации развернутой цепи, тогда как в частицах латекс-ПАНИ и СПЦ-ПАНИ полианилин находится в конформации свернутых цепей.
- Показано, что морфология композитных частиц определяется природой матрицы: при полимеризации анилина в присутствии частиц латекса и СПЦ образуются частицы с морфологией ядро-оболочка. Толщиной и однородностью оболочки ПАНИ в частицах латекс-ПАНИ изменяется при варьировании концентрации анилина в полимеризационной смеси.

Дисперсионную устойчивость этим частицам при сохранении проводимости можно придать с помощью их модификации меркаптопропансульфоновой кислотой.

– частицы комплексов СПЩ-ПАНИ, полученные при соотношении в полимеризационной смеси концентраций мономера анилина и сульфогрупп менее 3 образуют стабильные водные дисперсии, что обусловлено формированием полианилина только во внутренних слоях щетки, при этом сульфогруппы на её поверхности обуславливают термодинамическую устойчивость частиц. Проводимость комплексов частиц СПЩ-ПАНИ, полученных при соотношении в полимеризационной смеси концентраций мономера анилина и сульфогрупп равном 3, не уступает проводимости ПАНИ, синтезированного в аналогичных условиях в отсутствии матрицы.

Ценность научных работ соискателя определяется тем, что по результатам выполненной работы опубликовано 5 статей в журналах, включенных в перечень ВАК РФ российских рецензируемых научных журналов и индексируемых Web of Science, а также 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Основные работы следующие:

Статьи из перечня ВАК российских рецензируемых научных журналов и индексируемых Web of Science:

1. Pyshkina O.A., Kim B., Korovin A.N., Zezin A.B., Sergeyev V.G., Levon K. "Interpolymer complexation of water-soluble self-doped polyaniline" // Synthetic Metals. 2008. Vol. 158, P. 999–1003.
2. Lezov A.V., Polushina G.E., Lezov A.A., Pyshkina O.A., Korovin A.N., Sergeyev V.G. "Molecular properties of sulfonated polyaniline" // Polymer Science Series A. 2010. Vol. 52, P. 679–683.
3. Korovin A.N., Sergeyev V.G., Pyshkina O.A., Hanske Ch., Fery A., Wittmann A., Tsarkova L. "Nanoreactor assisted polymerization of aniline toward stable dispersion of conducting particles" // Macromolecular Rapid Communication. 2011. Vol. 32, P. 462–467.

4. 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.

5. 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.

Статьи и тезисы докладов в других изданиях:

1. Коровин А.Н., Пышкина О.А., Сергеев В.Г. "Интерполиэлектrolитные комплексы на основе полианилина содержащего сульфо-группы" // IV Каргинская конференции «Полимеры 2007». 29 января – 2 февраля, 2007, Москва. Тезисы докладов. С.186.

2. Коровин А.Н., О.А. Пышкина, В.Г. Сергеев "Получение и свойства композитных латексных частиц полианилин-полистирол" // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. XV Йошкар-Ола: МГТУ. 2008. Т.3. С.203–207.

3. Коровин А.Н. "Получение и свойства композитных латексных частиц полианилин-полистирол" // Ломоносовской конференции студентов и молодых ученых. 8 – 10 апреля, 2008, Moscow, Тезисы докладов. С.149

4. Korovin A., Pyshkina O., Sergeyev V. Synthesis and properties of polyaniline-latex composite particles, *Baltic Polymer Symposium*. 2009. P.70

5. Коровин А.Н., Пышкина О.А., Сергеев В.Г. "Получение и свойства композитных латексных частиц полианилин-полистирол" // Современные проблемы науки о полимерах, 8 – 10 апреля, 2008, Санкт-Петербург, Тезисы докладов. — С.125

6. Pyshkina O.A., Korovin A.N., Levon K., Sergeyev V.G. "A novel highly sulfonated internally doped water soluble polyaniline" // *Proceedings of Baltic Polymer Symposium*. 2007. P. 51-55.

В опубликованных научных работах Коровина А.Н. достаточно полно изложены материалы диссертации. Коровиным А.Н. получены новые и

оригинальные результаты в области получения композитных вододиспергируемых частиц типа ядро-оболочка, содержащих полианилин и сульфированную полимерную матрицу и изучены факторы, определяющие их диспергируемость, проводимость и морфологию. Работа соответствует специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения, химические науки.

Постановили:

Рекомендовать диссертацию «Изучение свойств композитных частиц полианилина, полученных на сульфированных полимерных матрицах различной природы» Коровина Алексея Николаевича к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения, химические науки.

Заключение принято на заседании кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Присутствовало на заседании 40 чел. из 52. Результаты голосования: «за» - 40 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 09/18 от 6 июня 2018 г.

Зав. кафедрой высокомолекулярных соединений,
чл.-корр. РАН, профессор, д.х.н.



Ярославов Александр Анатольевич

Ученый секретарь
кафедры высокомолекулярных соединений,
доцент, к.х.н.



Ужинова Любовь Дмитриевна