ОТЗЫВ

официального оппонента Борисова Ильи Леонидовича на диссертационную работу Гривина Антона Владиславовича «Кинетические закономерности дисперсионной окислительной полимеризации анилина в водных растворах разветвленного поливинилового спирта», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научным специальностям 1.4.4 – Физическая химия и 1.4.10 – Коллоидная химия

Диссертационная работа Гривина А.В. посвящена исследованию коллоидно-химических свойств водных растворов разветвленного поливинилового спирта (ПВС), полученного химической модификацией линейного полимера эпихлоргидрином, а также установлению кинетических закономерностей процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС в качестве макромолекулярного стабилизатора. Отдельное внимание уделено получению и изучению водных дисперсий полианилина (ПАНИ) нанометрового диапазона размеров и оценке возможности использования разветвленного ПВС в суспензионной полимеризации стирола.

Актуальность темы диссертационного исследования обусловлена растущим интересом к проводящим полимерным материалам на основе ПАНИ и необходимостью разработки эффективных подходов к управлению их морфологией в процессе синтеза. Автор обоснованно акцентирует внимание на ограниченных возможностях применения традиционных линейных полимерных стабилизаторов при формировании устойчивых нанодисперсий и предлагает альтернативную стратегию, связанную с использованием разветвленных макромолекул. Выбор окислительной полимеризации анилина как модельной реакции представляется удачным, поскольку для осуществления этого практически значимого процесса необходимо преодолеть сложную гетерогенную кинетику реакции. Важным достоинством работы является междисциплинарный характер исследования, интегрирующего методы коллоидной химии, физической химии полимеров и кинетики гетерогенных химических реакций.

Диссертация (138 страниц, 177 библиографических ссылок, 47 рисунков и 20 таблиц) изложена грамотным научным языком, имеет четкую логическую структуру и завершенный характер. Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи, отражены научная новизна и практическая значимость. Обзор литературы охватывает современные представления о механизме окислительной полимеризации анилина, методах синтеза ПАНИ и подходах к получению его водных суспензий. Экспериментальная часть содержит подробное описание синтеза разветвленного ПВС, методик его характеризации и исследования коллоидно-химических свойств. Результаты изложены последовательно, выводы логичны и подкреплены экспериментальными данными. **Достоверность**

результатов подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов, их взаимной согласованностью и воспроизводимостью. Выводы по диссертации А.В. Гривина корректны и внутренне непротиворечивы.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем: разработан и надежно верифицирован итерационный метод расчета средневязкостных молекулярных масс разветвленного ПВС с учетом влияния разветвления цепи на характеристическую вязкость. Установлено, что прирост средневязкостной молекулярной массы ПВС, вызванный разветвлением цепи, сопровождается экспоненциальным увеличением поверхностной активности полимера при нелинейном изменении адсорбционной способности на межфазных границах вследствие эффекта экранирования поверхности. Выявлены закономерности изменения точки инверсии смачивания гидрофобных поверхностей в зависимости от молекулярных характеристик разветвленного ПВС, обусловленные конкуренцией факторов экранирования межфазной границы и повышения плотности полярных групп в макромолекулярном клубке. Показано, что разветвленный ПВС может успешно выполнять функцию стерического стабилизатора в процессе окислительной полимеризации анилина и в радикальной суспензионной полимеризации стирола, в то время как линейный ПВС при высокой степени гидролиза не эффективен для стабилизации полимерных дисперсий. Экспериментально установлено, что увеличение концентрации и молекулярной массы разветвленного ПВС способствует росту константы скорости каталитической стадии окислительной полимеризации анилина, тогда как эффективная константа скорости некаталитической стадии изменяется обратно пропорционально концентрации стабилизатора. Обнаружено увеличение энергии активации каталитической стадии и термотропная смена ее кинетического порядка при переходе от низких к повышенным температурам в присутствии разветвленного ПВС. Демонстрируется возможность получения водных дисперсий ПАНИ с узким унимодальным распределением частиц диаметром менее 200 нм при использовании разветвленного ПВС с высокой молекулярной массой.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о поведении разветвленных водорастворимых полимеров на межфазных границах и уточнении механизма гетерогенной окислительной полимеризации ароматических аминов в присутствии макромолекулярных стабилизаторов.

Практическая значимость подтверждается разработкой подхода к синтезу нанодисперсий ПАНИ, перспективных для создания функциональных покрытий и материалов органической электроники, а также показана принципиальная возможность использования разветвленного ПВС в технологии суспензионной полимеризации.

Основные результаты, полученные А.В. Гривиным в рамках выполнения диссертационного исследования, представляют интерес для проведения научных и

технологических работ в РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИНХС РАН, ИСПМ РАН, ИНЭОС РАН, РТУ МИРЭА и в других профильных учреждениях.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Основные результаты апробированы на международных и всероссийских конференциях (шесть тезисов докладов), опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых базами *Web of Science* и *Scopus* (две статьи), что свидетельствует о выполнении требований к публикациям.

По тексту диссертации имеются следующие замечания и рекомендации:

1. В ряде разделов диссертации, особенно в обзоре литературы, допускается избыточное повторение общеизвестных положений о свойствах и областях применения полианилина. Сокращение этих фрагментов способствовало бы лаконичности изложения без потери целостности содержания.

2. Хотя автор отмечает влияние разветвленного ПВС на кинетические параметры обеих стадий полимеризации, механизм термотропной смены кинетического порядка каталитической стадии с первого на второй обсужден недостаточно глубоко. Диссертацию дополнительно украсила бы количественная оценка константы адсорбционного равновесия мономера и ее температурной зависимости.

3. Утверждение о стерическом механизме стабилизации частиц ПАНИ разветвленным ПВС выглядит убедительным, однако данные о долговременной агрегативной устойчивости полученных дисперсий в диссертации отсутствуют. Представляло бы значительный интерес исследование устойчивости полученных полимерных дисперсий во времени, а также выявление влияния на нее различных факторов.

4. В тексте автореферата следовало бы пояснить, почему для ПВС с молекулярной массой менее 200 кДа наблюдается снижение угла смачивания тефлона водными растворами разветвленного полимера, но для ПВС с молекулярной массой более 200 кДа такая зависимость отсутствует? По-видимому, наблюдаемые различия носят фундаментальный характер и принципиальны для практического применения ПВС.

5. Из текста автореферата не ясно какими методами диссертант установил механизм полимеризации ароматических аминов с учетом образования водородных связей между анилином и гидроксильными группами ПВС, приведенный на Схеме 2?

Перечисленные замечания не снижают научной, теоретической и практической значимости диссертационной работы А.В. Гривина и не влияют на ее положительную оценку, но отражают большой интерес оппонента к представленной работе.

Содержание диссертации соответствует паспортам научных специальностей 1.4.4. Физическая химия (химические науки) в областях исследований 3, 7, 9 и 1.4.10. Коллоидная химия (химические науки) в областях исследования 2, 5, 11.

По совокупности актуальности, научной новизны и практической значимости диссертация Гривина Антона Владиславовича на тему «Кинетические закономерности дисперсионной окислительной полимеризации анилина в водных растворах разветвленного поливинилового спирта» отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 № 103 ОД (в актуальной редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по определению коллоидно-химических свойств разветвленного поливинилового спирта и установлению кинетики процесса полимеризации анилина в водном растворе разветвленного поливинилового спирта, имеющей значение для развития физической и коллоидной химии гетерогенных процессов синтеза макромолекул, а ее Автор – Гривин Антон Владиславович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научным специальностям 1.4.4. Физическая химия и 1.4.10. Коллоидная химия.

Официальный оппонент:
доктор химических наук (2.6.15 Мембраны и мембранная технология), ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных мембран Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Борисов Илья Леонидович

e-mail: boril@ips.ac.ru
тел: +7(495) 647 – 59 – 27
Индекс, почтовый адрес места работы: 119991, Российская Федерация, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, ИНХС РАН

Подпись доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории полимерных мембран Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук заверяю
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, доктор химических наук, доцент

Костина Юлия Вадимовна
7 октября 2026