Отзыв официального оппонента

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

Актуальность темы диссертации

Полианилин остается одним из наиболее изученных и технологически востребованных органических полупроводников. Его практическое применение в электронике, сенсорике, антикоррозионной защите и энергетике требует создания устойчивых дисперсий с контролируемым размером частиц. Традиционные линейные водорастворимые стабилизаторы, применяемые при дисперсионной полимеризации анилина, позволяют получать частицы диаметром 300–500 нм, что ограничивает возможности их использования в нанотехнологиях. Переход к разветвленной структуре полимерных стабилизаторов открывает путь к существенному уменьшению размера дисперсной фазы за счет повышения плотности гидрофильных сегментов внутри макромолекулярного клубка. Поэтому в качестве объекта исследования был выбран недавно синтезированный разветвленный поливиниловый спирт, который может стать перспективной альтернативой линейному поливиниловому спирту для целей обеспечения коллоидной стабилизации. Вместе с тем, систематические данные о коллоидно-химических свойствах разветвленного поливинилового спирта и его влиянии на кинетику синтеза полианилина по реакции окислительной полимеризации в литературе практически отсутствуют. Таким образом, установление строения, определение молекулярной массы, поверхностной активности и стабилизирующей способности разветвленного поливинилового спирта, а также вычисление кинетических параметров окислительной полимеризации анилина в его присутствии, представляют спектр актуальных задач, решению которых посвящена диссертационная работа А.В. Гривина.

Диссертация построена традиционно, изложена на 138 страницах машинописного текста и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, заключение, список литературы из 177 источников, а также перечень сокращений и условных обозначений. Текст сопровождается 47 рисунками и 20 таблицами. Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями ГОСТ 7.0.11–2011. Содержание автореферата в полной мере отражает основные положения диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы, приведены сведения о степени ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, описаны методы исследования, приведены сведения об апробации и публикациях, а также о личном вкладе автора.

Глава 1 носит обзорный характер и охватывает строение, основные свойства и применение полианилина, методы его получения (электрохимическую и химическую полимеризацию анилина), механизм и кинетику окислительной полимеризации анилина, влияние pH среды на ход реакции и свойства продуктов, а также современные подходы к синтезу стабилизированных дисперсий

полианилина в присутствии различных полимерных стабилизаторов. В конце главы на основании анализа литературных данных дополнительно актуализированы задачи диссертационного исследования.

Глава 2 представляет собой экспериментальную часть. В ней приведены свойства и характеристики исходных веществ, детально описана методика синтеза разветвленного поливинилового спирта путем модификации линейного полимера эпихлоргидрином в щелочной среде, методика получения сухих полимерных образцов и другие методики. Изложены методы исследования коллоидно-химических свойств водных растворов (капиллярная вискозиметрия, тензиометрия, динамическое лазерное светорассеяние), методика проведения суспензионной полимеризации стирола, методика кинетических измерений окислительной полимеризации анилина потенциометрическим методом, а также синтез дисперсий полианилина. Дано описание методов установления строения, использованных в работе (ИК- и ЯМР-спектроскопия).

Глава 3 объединяет подробное описание результатов и их обсуждение. В ней представлены данные спектроскопического подтверждения строения продуктов химической модификации поливинилового спирта (HSQC, ИК), результаты расчета средневязкостных молекулярных масс разветвленных полимеров итерационным методом с верификацией методом динамического светорассеяния, данные об изотермах поверхностного натяжения и смачивания, работе адгезии, а также о размерах макромолекулярных клубков в водных растворах. Обсуждены результаты суспензионной полимеризации стирола. Основное место в главе занимает анализ кинетики окислительной полимеризации анилина в присутствии поливинилового спирта различной молекулярной массы и концентрации: потенциометрические зависимости, вывод кинетической модели с учетом адсорбции мономера и образования водородных связей, определение эффективных констант скорости каталитической и некаталитической стадий, и их энергий активации. Приведены данные ИК-спектроскопии интерполимерных комплексов и результаты определения размера и распределения частиц по размерам для водных дисперсий интерполимерных комплексов полианилин – разветвленный поливиниловый спирт.

Заключение содержит развернутые, четко сформулированные выводы по результатам выполненного диссертационного исследования и перспективы дальнейшего развития данной работы.

Научная новизна диссертации А.В. Гривина обеспечена следующими результатами:

1. Разработан итерационный метод расчета средневязкостных молекулярных масс разветвленного поливинилового спирта, синтезированного модификацией линейного полимера эпихлоргидрином в щелочной среде. Метод основан на последовательном уточнении характеристической вязкости с применением уравнения Зимма-Килба и аппроксимационного расчета g-фактора, учитывающего влияние числа разветвлений на среднеквадратичный радиус инерции макромолекулярного клубка. Полученные итерационным методом значения средневязкостных молекулярных масс удовлетворительно согласуются со средними гидродинамическими размерами макромолекулярных клубков разветвленного поливинилового спирта, измеренными методом динамического лазерного светорассеяния.

2. Установлено, что с ростом средневязкостной молекулярной массы разветвленного поливинилового спирта его поверхностная активность возрастает экспоненциально. Показано и объяснено скачкообразное возрастание точки инверсии смачивания тефлона при переходе от линейного полимера к слаборазветвленному образцу и последующее ее убывание по мере прироста плотности разветвления цепи. Обнаружена принципиальная возможность использования разветвленного поливинилового спирта высокой степени гидролиза для стабилизации дисперсий, образующихся в процессе суспензионной и окислительной полимеризации анилина.

3. Впервые установлены количественные закономерности влияния средневязкостной молекулярной массы и концентрации разветвленного поливинилового спирта на эффективные константы скорости каталитической и некаталитической стадий окислительной полимеризации анилина. Показано понижение кинетического порядка каталитической стадии при уменьшении температуры проведения окислительной полимеризации анилина вследствие реализации условий адсорбционного насыщения мономером межфазной поверхности «вода – интерполимерные комплексы полианилина с разветвленным поливиниловым спиртом».

4. Показано, что увеличение средневязкостной молекулярной массы разветвленного поливинилового спирта способствует уменьшению размера частиц полианилина до величины менее 200 нм при сохранении узкого унимодального распределения частиц по диаметрам.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертации (теоретическая и практическая значимость) состоят в следующем: теоретическая значимость работы состоит в развитии представлений о влиянии молекулярной массы, плотности разветвления цепи, и концентрации макромолекул разветвленного поливинилового спирта в водном растворе на их поверхностное натяжение, поверхностную активность, способность к смачиванию поверхности тефлона и стабилизацию частиц полистирола и полианилина, а также в установлении воздействия этих факторов на константы скорости каталитической и некаталитической стадий реакции полимеризации анилина. Практическая значимость определяется возможностью использования разветвленного поливинилового спирта для стабилизации частиц, как это было показано на примере получения полимерных микрочастиц и наночастиц, образующихся в суспензионной полимеризации стирола и окислительной полимеризации анилина соответственно. С учетом высокой востребованности наночастиц полианилина в создании электропроводящих красок, защитных покрытий, сенсоров, биосенсоров, приводов и других устройств, результаты представленные в диссертационной работе А.В. Гривина обладают практической значимостью.

Достоверность результатов обеспечивается комплексным применением современных физико-химических методов: ЯМР-спектроскопии (включая корреляционную HSQC), ИК-спектроскопии, капиллярной вискозиметрии, динамического лазерного светорассеяния, тензиометрии, потенциометрии и сканирующей электронной микроскопии, а также подходящей статистической обработкой полученных результатов. *Научные положения, выносимые на защиту, подтверждены экспериментальными данными, корректной математической обработкой и являются достоверными.*

Основные результаты были представлены на российских и международных научных конференциях, включая XXVIII Всероссийскую конференцию молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2025), XVII Международную научно-практическую конференцию, посвященную 25-летию Института химии и проблем устойчивого развития РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва, 2025), конференцию «Ломоносов-2025» (Москва, 2025) и X Бакеевскую школу-конференцию «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» (Москва, 2025). По теме диссертации опубликовано 8 работ, из них 2 статьи в журналах, индексируемых международными базами *Web of Science*/*Scopus*, и 6 тезисов докладов. Полнота публикации результатов в научных рецензируемых журналах и их представления (апробации) на всероссийских и международных конференциях соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

По объектам, методам исследования, научной новизне и существу полученных результатов диссертация А.В. Гривина на тему «Кинетические закономерности дисперсионной окислительной полимеризации анилина в водных растворах разветвленного поливинилового спирта» соответствует паспортам научных специальностей 1.4.4. Физическая химия в пунктах 3, 7, 9 и 1.4.10. Коллоидная химия в пунктах 2, 5, 11.

При общей положительной оценке диссертации Антона Владиславовича Гривина, необходимо отметить следующие замечания:

1. В разделе, посвященном суспензионной полимеризации стирола, отсутствует прямое сравнение эффективности разветвленного и линейного поливиниловых спиртов в строго идентичных условиях концентрации и молекулярной массы. Указание на то, что линейный полимер с высокой степенью гидролиза не обеспечивает стабилизацию, не позволяет количественно оценить вклад исключительно разветвленной архитектуры в успех процесса.

2. В качестве меры разветвления цепей поливинилового спирта принимался прирост средневязкостной молекулярной массы во времени. К сожалению, в работе не уделено внимание влиянию разветвления цепи на полидисперсность образующегося разветвленного поливинилового спирта, а также влиянию полидисперсности разветвленного поливинилового спирта на коллоидно-химические свойства его водных растворов.

3. К сожалению, не для всех приведенных в диссертации величин приведены погрешности.

4. Имеются опечатки и терминологические неточности. Так, на стр. 14 автореферата указано «С учетом влияния образования водородных связей между гидроксильными группами ПВС и анилином на скорость некаталитической стадии, как показано на схеме 1…», тогда как ничего подобного на схеме 1 нет. Значения ММ в виде, например, 153,1 кДа, выглядят странно. Понятно, что это расчетные значения, однако следовало округлить, так как дробное значение явно укладывается в погрешность эксперимента.

Перечисленные замечания не снижают общей высокой оценки научных результатов полученных А.В. Гривиным в диссертации и относятся к частным аспектам исследования.

Результаты полученные А.В. Гривиным могут быть использованы в научных и технологических изысканиях, проводимых в РТУ МИРЭА, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИНХС РАН, ИСПМ РАН и АО «Институт пластмасс имени Г. С. Петрова».

Диссертационная работа Гривина Антона Владиславовича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научная задача по установлению коллоидно-химических свойств разветвленного поливинилового спирта и кинетических закономерностей дисперсионной окислительной полимеризации анилина в его присутствии. Работа вносит существенный вклад в развитие физической и коллоидной химии гетерофазных процессов синтеза полимеров, обладает высокой научной новизной, теоретической и практической значимостью, и без сомнения соответствует критериям обязательным для кандидатских диссертаций, изложенным в Положении о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 № 103 ОД (в актуальной редакции), а ее автор Гривин Антон Владиславович достоин 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 (02.00.06. Высокомолекулярные соединения (1.4.7. Высокомолекулярные соединения)), заведующий лабораторией «Твердофазных химических реакций», ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Татьяна Анатольевна Акопова

e-mail: akopova@ispm.ru
тел: +7(495) 332 – 58 – 48
Индекс, почтовый адрес места работы: 117393, Российская Федерация, Москва, ул. Профсоюзная, д. 70, ИСПМ РАН
08.10.2026 г.

Подпись доктора химических наук, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией «Твердофазных химических реакций» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) Акоповой Т.А. заверяю:

Ученый секретарь ИСПМ РАН, к.х.н. Гетманова Елена Васильевна
08.10.2026 г.

