УТВЕРЖДАЮ

Врио проректора по научной работе и инновациям
ФГБОУ ВО «КНИТУ», к.х.н.
_____ Палей П.В.
«12» 12 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Гривина Антона Владиславовича на тему «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 Антона Владиславовича посвящена комплексному исследованию коллоидно-химических свойств разветвленного поливинилового спирта, синтезированного путем химической модификации линейного полимера, а также изучению закономерностей его влияния на кинетику окислительной полимеризации анилина и формирование агрегативно-устойчивых водных дисперсий полианилина.

Общая характеристика диссертационной работы. Работа имеет классическую структуру и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков, 20 таблиц. Библиография включает 177 наименований. Текст написан грамотным научным языком, работа хорошо структурирована, последовательно и логично изложена.

Введение содержит обоснование актуальности темы, формулировку цели и задач исследования, описание научной новизны, теоретической и практической значимости диссертации, а также сведения об апробации результатов.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором систематизированы данные о строении и свойствах полианилина, методах его синтеза, механизмах окислительной полимеризации анилина и влиянии на них различных факторов, включая pH среды. Отдельно рассмотрены вопросы дисперсионной полимеризации анилина в

присутствии водорастворимых полимерных стабилизаторов и их влияние на кинетику процесса. Обзор написан современным научным языком и четко обосновывает постановку экспериментальных задач.

Вторая глава содержит описание использованных реагентов, методов синтеза разветвленного поливинилового спирта путем модификации линейного полимера эпихлоргидрином в щелочной среде, а также подробные методики исследования. Автор применил комплекс физико-химических методов: вискозиметрию, динамическое лазерное светорассеяние, тензиометрию, потенциометрию, сканирующую электронную микроскопию, инфракрасную и ядерно-магнитную резонансную спектроскопию. Приведенные методики являются подробными, позволяют воспроизвести эксперименты и подтверждают достоверность полученных данных.

Третья глава посвящена обсуждению результатов исследования. В ней представлены данные, подтверждающие строение синтезированных разветвленных полимеров методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, результаты изучения влияния разветвления цепи и средневязкостной молекулярной массы поливинилового спирта на вязкостные, поверхностно-активные и адгезионные свойства водных растворов. Описаны некоторые кинетические и коллоидно-химические закономерности суспензионной полимеризации стирола в присутствии разветвленного поливинилового спирта в качестве стерического стабилизатора. Ключевой раздел данной главы посвящен кинетическим закономерностям окислительной полимеризации анилина в водных растворах разветвленного поливинилового спирта: определены энергии активации, константы скорости каталитической и не каталитической стадий, показан характер изменения этих величин с плотностью ветвления цепей поливинилового спирта. Установлено изменение кинетического порядка каталитической стадии при варьировании температуры проведения полимеризации анилина в водном растворе разветвленного поливинилового спирта. Приведены данные о средних размерах и распределении частиц по размерам, подтверждающие возможность получения наночастиц интерполимерных комплексов полианилин – разветвленный поливиниловый спирт с размером до 200 нм и узким распределением по диаметрам. Показано, что интерполимерный комплекс полианилина с разветвленным поливиниловым спиртом стабилизирован посредством образования межцепных водородных связей.

Детальное рассмотрение содержания диссертации позволило сделать заключения об актуальности темы работы, ее научной новизне, теоретической и практической значимости.

Актуальность темы диссертационного исследования. Современные направления нанотехнологий и материаловедения предъявляют повышенные требования к размеру и

стабильности дисперсных частиц проводящих полимеров, среди которых полианилин занимает особое место благодаря сочетанию электропроводности, термостабильности и биосовместимости. Традиционные линейные водорастворимые полимеры, применяемые в качестве стерических стабилизаторов, зачастую не позволяют получать частицы электропроводящих полимеров размером менее 200 нм, что ограничивает область применения таких материалов. Поэтому поиск и синтез новых разветвленных водорастворимых полимеров для использования в качестве стабилизаторов полимерных частиц, образующихся в процессе получения макромолекул, является актуальной задачей, решаемой в диссертационной работе А.В. Гривина.

Научная новизна диссертации, ее теоретическая значимость. В работе предложен оригинальный итерационный подход к расчету средневязкостных молекулярных масс разветвленных макромолекул поливинилового спирта. Экспериментально установлены закономерности изменения поверхностной активности и способности к адсорбции на межфазных границах при переходе от линейного к разветвленному полимеру, выявлен эффект «экранирования» поверхности, обусловленный разветвленной архитектурой макромолекул. Впервые систематически исследовано влияние концентрации и молекулярной массы разветвленного поливинилового спирта на константы скорости каталитической и некаталитической стадий окислительной полимеризации анилина, энергии активации и кинетический порядок реакции. Показана принципиальная возможность использования высокомолекулярного разветвленного поливинилового спирта в качестве эффективного стерического стабилизатора при суспензионной полимеризации стирола. Обнаружено, что применение данного стабилизатора позволяет синтезировать стабилизированные водные дисперсии полианилина с размером частиц менее 200 нм и узким распределением по размерам.

Практическая значимость. Результаты исследования создают научную основу для разработки подходов к получению стабильных водных дисперсий полианилина и полистирола с контролируемыми размерами частиц. Определенные коллоидно-химические свойства водных растворов разветвленного поливинилового спирта могут представлять интерес для его использования в качестве макромолекулярного стабилизатора в процессах получения наночастиц. Получены интерполимерные комплексы полианилина и разветвленного поливинилового спирта, перспективные для применения в качестве функциональной основы защитных лакокрасочных покрытий.

Таким образом, диссертация А.В. Гривина выполнена на высоком научном уровне и обладает значительной актуальностью, а также теоретической и практической значимостью.

Замечания по диссертационной работе представлены ниже:

1. Автором разработан метод расчета средневязкостных молекулярных масс разветвленного поливинилового спирта с использованием уравнения Зимма-Килба и g-фактора, рассчитанного для статистически разветвленных макромолекул с трифункциональными узлами. Следует отметить, что уравнение Зимма-Килба с показателем степени 0,5 строго справедливо для θ-условий. Хотя вода является почти θ-растворителем для линейного поливинилового спирта, не лишним было бы провести определение молекулярно-массовых характеристик полученных разветвленных полимеров абсолютными методами определения молекулярных масс.

2. Количественные характеристики некаталитической стадии окислительной полимеризации анилина, представленные в виде произведения констант $k_1K_dK_H$ (таблица 18), демонстрируют значительный разброс значений и отсутствие выраженной корреляции со средневязкостной молекулярной массой разветвленного поливинилового спирта. В этой связи было бы желательно определить значения констант раздельно или с учетом объективных трудностей определения K_H вычислить произведение k_1K_H.

3. Электропроводность пленок, отлитых из водных дисперсий полианилина, стабилизированных разветвленным поливиниловым спиртом, после диализа и сушки составляет $(2\pm0,5)\cdot10^{-6}$ См/см, что значительно ниже типичных значений для эмеральдиновой соли. Автору следовало бы объяснить причину столь низкой электрической проводимости полученных композитов, а также обсудить возможные потенциальные ограничения областей их применения, связанные с низкой электрической проводимостью.

4. При построении кинетической модели окислительной полимеризации анилина в водном растворе разветвленного поливинилового спирта для описания адсорбции мономера на поверхности образующихся частиц новой фазы использована изотерма Ленгмюра, однако выбор именно этой изотермы Авторами не обоснован.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Гривина Антона Владиславовича, которая выполнена на высоком научном уровне.

Автореферат диссертации в полной мере отражает содержание работы.

Выводы по диссертации сформулированы корректно, результаты, представленные в диссертации достоверны, и не вызывают сомнений.

Работа соответствует паспортам научных специальностей 1.4.4. Физическая химия (химические науки) и 1.4.10. Коллоидная химия (химические науки) в следующих областях исследования:

1.4.4. Физическая химия в части:

п.3 (Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях);

п.7 (Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация);

п.9 (Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции).

1.4.10. Коллоидная химия в части:

п.2 (Адгезия, смачивание и растекание. Теории, методы исследования, практическое использование);

п.5 (Теория и практика адсорбции на границах твердое тело – газ, твердое тело – жидкость, жидкость – газ и жидкость – жидкость);

п.11 (Коллоидно-химические свойства растворов полимеров).

Результаты, представленные в диссертации А.В. Гривина, могут представлять интерес в работе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Казанского национального исследовательского технологического университета, Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Государственного научного центра Российской Федерации Института биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук, Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, МИРЭА – Российского технологического университета, Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, а также других профильных учреждений, связанных с физической и коллоидной химией полимеров и процессов синтеза макромолекул.

Диссертационная работа Гривина Антона Владиславовича является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по установлению коллоидно-химических свойств разветвленного поливинилового спирта и кинетических закономерностей дисперсионной окислительной полимеризации анилина в его присутствии, имеющей значение для развития физической химии и коллоидной химии в области кинетики гетерогенных процессов полимеризации в присутствии разветвленных макромолекулярных стабилизаторов. По своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, теоретической и практической значимости диссертационная

работа Антона Владиславовича Гривина на тему «Кинетические закономерности дисперсионной окислительной полимеризации анилина в водных растворах разветвленного поливинилового спирта» полностью соответствует 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 кандидатским диссертациям, а ее автор, Гривин Антон Владиславович, – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научным специальностям 1.4.4. Физическая химия (химические науки) и 1.4.10. Коллоидная химия (химические науки).

Диссертация и отзыв на нее обсуждались на заседании кафедры общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), протокол №4 от 01.10.2026.

Заведующий кафедрой общей химической технологии
ФГБОУ ВО «КНИТУ», доктор химических наук
(1.4.7. Высокомолекулярные соединения),
профессор Улитин Николай Викторович

Отзыв составил:
профессор кафедры общей химической технологии
ФГБОУ ВО «КНИТУ», доктор химических наук
(1.4.4. Физическая химия),
профессор Терещенко Константин Алексеевич

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, тел.: +7(843)2314162, e-mail: UlitinNV@corp.knrtu.ru

Подписи Улитина Николая Викторовича и Терещенко Константина Алексеевича удостоверяю
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «КНИТУ»,
к.т.н., доцент Загидуллина Инна Александровна