

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Милакина Константина Андреевича** «**Структура и свойства полианилина, полученного в присутствии углеродных матриц**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

Синтез и исследование свойств полисопряженных проводящих полимеров является активно развивающимся направлением современной химии высокомолекулярных соединений, что обусловлено их уникальными свойствами и возможностью применения в различных областях науки и техники. Полианилин является одним из наиболее перспективных представителей данного класса соединений, что обусловлено его высокой устойчивостью к условиям окружающей среды и возможностью простого управления физико-химическими свойствами за счет варьирования условий синтеза. Создание композиционных материалов на основе полианилина и матриц различной природы является одним из наиболее распространенных подходов для сочетания физико-химических свойств полианилина со свойствами матрицы с целью придания материалу новых свойств или улучшению его характеристик по сравнению с исходными компонентами. В связи с этим работа Милакина К.А., посвященная систематическому изучению структуры и свойств наноконпозиционных материалов на основе полианилина и углеродных матриц (многостенные углеродные нанотрубки и производные графита), несомненно является **актуальной**, так как данное исследование может лежать в основе направленного синтеза наноматериалов с контролируемыми свойствами. Выбор многостенных углеродных нанотрубок и производных графита в качестве матриц для получения наноконпозиционных материалов на основе полианилина является вполне обоснованным, так как сочетание их электропроводности и высокоразвитой поверхности позволяет ожидать существенного улучшения физико-химических свойств полученных на их основе композитов.

Рецензируемая работа построена традиционно и состоит из введения, 3 основных глав, заключения, выводов и списка литературы (223 наименования). Диссертация изложена на 142 страницах, содержит 35 рисунков, 20 схем и 6 таблиц.

Во введении автор приводит обоснование актуальности работы, определяет цель и задачи исследования.

Глава 1 (обзор литературы) состоит из 3 основных частей, которые отражают современное состояние основных направлений работы. В первой части обзора литературы описаны структура и свойства полианилина, способы его получения, влияние условий полимеризации на химическую структуру и свойства образующегося полианилина. Во второй части рассматриваются структура, свойства, способы получения и основные области применения наноконпозиционных материалов на основе полианилина, многостенных углеродных нанотрубок и производных графита, а также исходных углеродных матриц.

Последний раздел обзора литературы посвящен практическому применению полианилина для количественного определения широкого круга соединений различной природы, среди которых особое внимание уделяется его использованию для определения аскорбиновой кислоты и приводится сравнение классических методов ее определения с наиболее современными с использованием полисопряженных полимеров.

Во второй главе диссертации (экспериментальная часть) приведено описание объектов исследования и методик, использованных в работе. Результаты получены автором на высоком экспериментальном уровне с использованием широкого круга современных методов исследования (инфракрасная спектроскопия, спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области, спектроскопия комбинационного рассеяния, термогравиметрический анализ, циклическая вольтамперометрия, потенциометрия, сканирующая электронная и просвечивающая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др.), что позволяет считать полученные данные и сделанные на их основе выводы достоверными.

Глава 3 (обсуждение результатов), в которой приведены основные результаты работы, состоит из 3 основных разделов.

В первом разделе для выявления основного фактора, влияющего на возможность протекания окислительной полимеризации анилина в присутствии многостенных углеродных нанотрубок, а также на свойства образующихся нанокомпозитов, получали композиционные материалы на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок и исследовали влияние поверхности нанотрубок на полимеризацию анилина в их присутствии и свойства полианилина в составе композиционных материалов полианилин-многостенные углеродные нанотрубки. В данной работе впервые обнаружено, что возможность протекания полимеризации анилина в присутствии многостенных углеродных нанотрубок определяется структурой их поверхности. Показано, что полимеризация анилина в присутствии многостенных углеродных нанотрубок, характеризующихся наличием на поверхности фрагментов аморфного углерода с кислородсодержащими группами, приводит к образованию олигомеров полианилина. При этом отмечено, что полимеризация анилина в присутствии углеродных нанотрубок, не содержащих фрагменты аморфного углерода, в тех же условиях не идет, а происходит модификация поверхности нанотрубок гидроксильными группами. Это обусловлено тем, что в данном случае углеродные нанотрубки за счет наличия дефектов на их поверхности конкурируют с мономером за взаимодействие с окислителем. Однако в ряде условий равновесие в данной системе можно сместить в сторону взаимодействия окислителя с мономером, что приводит к образованию полианилина, обогащенного хинондииминными фрагментами. Показано, что введение многостенных углеродных нанотрубок в композиционный материал с полианилином приводит к улучшению свойств композита по сравнению со свойствами исходных компонентов, что выражается в увеличении его электропроводности, а также в расширении интервала pH, при котором материал сохраняет электроактивность.

Во втором разделе нанокompозиты на основе полианилина получали в присутствии производных графита, состоящих из различного количества углеродных слоев и характеризующихся различным количеством поверхностных кислородсодержащих групп. Показано, что интенсивность взаимодействия между полианилином и производными графита возрастает с увеличением содержания кислородсодержащих групп на поверхности углеродной матрицы. Методом циклической вольтамперометрии в присутствии комплекса на основе рутения показано, что углеродная матрица образует непрерывную проводящую фазу в составе материала на основе полианилина. Несомненный интерес представляет тот факт, что введение в качестве матрицы производных графита позволяет композиционному материалу на основе полианилина сохранять электроактивность при нейтральном рН, что было использовано для электрохимического окисления аскорбиновой кислоты с выраженным электрокаталитическим эффектом, и в дальнейшем потенциально может применяться для определения других биологически активных соединений при физиологических значениях рН. Кроме того, получение композиционного материала на основе полианилина и производных графита позволяет повысить удельную редокс емкость материала по сравнению с соответствующим значением для полианилина, полученного в отсутствие матрицы.

В третьем разделе большое внимание уделено возможности **практического применения** графитовых электродов, модифицированных полианилином, и очевидным достоинством работы является то, что в ней впервые показана возможность их использования для потенциометрического определения аскорбиновой кислоты. Реакционная способность полианилина при взаимодействии с аскорбиновой кислотой и аналитические характеристики ее потенциометрического определения определяются химической структурой продукта полимеризации анилина. Показано, что снижение концентрации мономера в реакционной смеси и увеличение рН полимеризационной среды приводят к увеличению содержания окисленных олигомеров анилина в составе полученных продуктов, которые характеризуются более высокой реакционной способностью по сравнению с полианилином в форме соли эмеральдина. В данной работе также продемонстрирована возможность определения аскорбиновой кислоты в реальном объекте (грейпфрутовый сок), показана селективность данного определения в присутствии цитрат- и лактат-ионов в исследуемом объекте. Кроме того, возможно регенерирование полианилина на рабочей поверхности графитовых электродов и проведение повторного потенциометрического определения без снижения его точности.

Заключение и выводы полностью отражают результаты проведенных исследований. Диссертация написана логично и грамотно.

Однако, несмотря на положительное впечатление от работы хотелось высказать ряд критических замечаний

1. В работе недостаточно внимания уделено изучению молекулярных характеристик полианилина, полученного в присутствии различных углеродных матриц. Не ясно о какой молекулярной массе идет речь, каково молекулярно-массовое распределение. Выводы о содержании окисленных олигомеров полианилина во второй части обсуждения результатов сделаны исключительно на основании данных колебательной спектроскопии, что недостаточно без подтверждения методом ЯМР.
2. В первом разделе обсуждения результатов не приведены характеристики дисперсий многостенных углеродных нанотрубок, остается за кадром степень диспергирования трубок, сложно оценивать электрофизические свойства композитов, не зная идет ли речь об агрегатах или изолированных нанотрубках.
3. В этом же разделе удельная проводимость полианилина и композиционных углеродных материалов, содержащих полианилин, измерена без указания плотности материалов и таким образом не учтен значительный фактор, влияющий на величины электропроводности.

Указанные недостатки не влияют на общую высокую оценку работы. В целом, диссертационная работа Милакина Константина Андреевича «Структура и свойства полианилина, полученного в присутствии углеродных матриц» представляет собой систематическое исследование структуры продуктов полимеризации анилина в присутствии углеродных матриц различной природы и свойств полученных нанокомпозитов и имеет как выраженные фундаментальный характер и **теоретическую значимость** в области химии высокомолекулярных соединений, так и **практическую значимость** в плане разработки на основе данных нанокомпозитов потенциометрического сенсора для определения аскорбиновой кислоты с контролируемыми аналитическими характеристиками. Результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ, и апробированы на всероссийских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» (Москва), Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (Москва), Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Москва), Федеральном исследовательском центре «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН (Москва), Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (Москва), Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка, Московская область), на химическом и физическом факультетах МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научные результаты являются достоверными и новыми.

Диссертация оценивалась в соответствии с требованием п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от

24 сентября 2013 года № 842. Кандидатская диссертация Милакина К.А. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для химии высокомолекулярных соединений: на основании систематического исследования разработаны научные основы направленного синтеза нанокomпозиционных материалов на основе полианилина и углеродных матриц с контролируемыми свойствами.

Диссертационная работа Милакина К.А. «Структура и свойства полианилина, полученного в присутствии углеродных матриц» по совокупности актуальности, научной новизны, теоретической и практической значимости отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук.

Доктор химических наук, профессор
Начальник отдела нанобиоматериалов и структур
Курчатовского комплекса НБИКС-технологий

Чвалун С.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение Национальный исследовательский центр «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» (НИЦ «Курчатовский институт»)

123182, г. Москва, пл. академика Курчатова, д. 1

Тел.: (499) 196 9539

<http://www.nrcki.ru/>

e-mail: nrcki@nrcki.ru

01 декабря 2015 года

Подпись заверяю
Заместитель директора по научной
работе – главный ученый секретарь
НИЦ «Курчатовский институт»



В.И. Ильгисонис