

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Крылова Анатолия Анатольевича «Влияние процессов окисления-восстановления на структуру и геометрию пленок полианилина, политолуидина и полинафтамина» по специальности 1.4.4. Физическая химия

Электропроводящие полимеры - новый класс полимеров, появившихся сравнительно недавно. В последние годы это направление в полимерной химии стремительно развивается. Традиционные электропроводящие полимерные материалы представляют собой композиции на основе различных полимеров (термо- и реактопласты) и электропроводящих наполнителей (сажа, графит, углеродные, металлические и металлизированные волокна, металлическая пудра) и применяются в антистатических изделиях, электромагнитных защитных покрытиях, высокоомных резисторах, электрических неметаллических нагревателях и токопроводящих лаках. Однако в настоящее время появились новые материалы, в которых электропроводностью обладают уже сами макромолекулы или так называемые «супрамолекулы»-ассоциаты, включающие в свою структуру как органические макромолекулы так и неорганические ионы. За развитие этого направления в науке в последнее время неоднократно присуждались Нобелевские премии. В 2000 г. премия присуждена американцу Аллану Хигеру и химикам А. Макдиармиду (США) и Х. Ширакава (Япония) за развитие электропроводящих полимеров. А в 2003 г. В. Гинзбургу (Россия) за разработку теории проводимости в полимерах.

Одним из самых известных представителей класса проводящих полимеров является полианилин (ПАНИ). Он обладает уникальным сочетанием физико-химических, электрохимических, оптических и магнитных характеристик, которые делают этот материал перспективным

кандидатом для большого числа практических применений, таких как электрохромные и электролюминесцентные устройства, проводящие, экранирующие, антистатические и антикоррозионные покрытия, химические и биологические сенсоры и т.д. Однако, широкое применение ПАНИ, полученного традиционными методами, в указанных областях техники сдерживается рядом существенных технологических недостатков (большая длительность процессов химического и электрохимического синтеза полимера, малая растворимость полимера в обычных растворителях, неудовлетворительные механические свойства получаемых пленок, слабая адгезия к некоторым подложкам).

В данной работе, кроме полианилиновых пленок, электрохимическим методом синтезированы плёнки на основе поли-орто-толуидина (ПОТ), поли- α -нафтиламина (ПНА). Также значительно расширен спектр практически полезных свойств ПАНИ и его структурных аналогов. В частности, доказан и подробно рассмотрен эффект, который заключается в том, что под действием электрического тока эти пленки начинают менять свои геометрические параметры (искривляться). Это позволяет отнести подобные материалы к классу актуаторов – миниатюрных электромеханических устройств. Важной особенностью этого эффекта является то, что этот процесс является **обратимым**. При этом, следует заметить, что полианилин, равно как и полипирол, способен под действием электрического потенциала изменять не только геометрические параметры, но и свой объем, что делает их перспективными материалами для создания искусственных мышц (работы S. Roth, H. Bleier, T. Voinowitz и др.).

Исходя из этого, очевидна актуальность проведенного исследования.

Новизна работы заключается в том, с использованием экспериментальных методов и квантовохимических расчетов выявлены механизмы окислительно-восстановительного механического эффекта в пленках ПАНИ и его структурных аналогов. Обоснована методика квантовохимического расчёта моделей олигомеров ПАНИ и его структурных

аналогов методом DFT, обеспечивающая корректное воспроизведение валентных углов, длин связей и двугранных углов между плоскостями ароматических циклов.

Научные результаты, полученные автором диссертации, носят, с одной стороны, фундаментальный характер, а с другой, являются основой для успешной разработки принципиально новых устройств: актуаторов и различного рода сенсоров. Этим определяется **теоретическая и практическая значимость работы.**

В результате проделанной работы Крылов А. А. сделал ряд интересных выводов, имеющих научное и прикладное значение и подтверждающих решение поставленных в работе задач. Перечень основных результатов и выводов, полученных в диссертации, приведен в разделе «Выводы». Одним из самых интересных выводов, сделанных автором диссертации, является следующий. Обнаружено, что для всех полученных образцов в процессе циклического электрохимического окисления-восстановления происходит обратимое изменение геометрических размеров. Эффект наиболее выражен для плёнок полианилина. Эффект наблюдается только для полимеров в протонированном состоянии. Показано, что наблюдаемый эффект обусловлен изменением валентных углов связей C–N–C в процессе окисления-восстановления.

Сильной стороной работы является использование автором широкого круга дополняющих друг друга экспериментальных и теоретических методик: циклической вольтамперометрии, сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии, ИК- и УФ-спектроскопии, термического анализа (ТА) и квантовохимических расчётов методом функционала электронной плотности (DFT). С помощью этих методов получен большой объем экспериментальных и расчетных данных, **достоверность** которых сомнений не вызывает. Степень достоверности результатов обеспечена многократными научными экспертизами в ходе рецензирования статей автора диссертации в ведущих научных журналах по тематике исследований.

По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, из них 2 статьи в рецензируемых научных журналах, регистрируемых в базе данных Web of Science и Scopus, отвечающих требованиям высшей аттестационной комиссии и рекомендованных для защиты по соответствующим специальностям, а также 10 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Получен один патент.

Выводы и научные положения, сделанные диссертантом по итогам работы, обладают необходимой степенью **обоснованности**.

Автореферат и публикации в полном объеме отражают содержание диссертации.

Замечания по работе.

1. Требуется терминологическое пояснение словосочетание «молекулярные основы», которое довольно часто использует автор диссертации.
2. На взгляд оппонента не совсем удачно сформулирована цель работы. Исследование влияния процессов окисления-восстановления и условий их проведения...(и далее по тексту), безусловно, отражает суть проведенного исследования. Но, для цели работы, более подходящими вариантами могли быть: «научные основы...», «выяснение основных закономерностей..» и иже с ними. Но это в порядке рекомендации, не более.
3. Анализ химической структуры и морфологии получаемых образцов проводили с помощью сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии, ИК- и УФ-спектроскопии, и термического анализа (ТА). Однако ни для одного из этих методов не приведены погрешности измеряемых этими методами величин. Это затрудняет корректную оценку получаемых результатов.
4. На схеме установки (рис. 2.2) отсутствует капилляр Луггина. Наличие капилляра Луггина в данной ячейке крайне желательно, так как потенциал электрода измеряют при наличии поляризующего тока.
5. Для пленок, синтезированных химическими и электрохимическими методами, очень важной характеристикой является воспроизводимость

полученных материалов. Этот вопрос недостаточно полно отражен в диссертации.

6. Раздел 3.2., в котором приведены результаты исследования полученных полимерных пленок, называется «Надмолекулярная структура пленок полимеров». Почему «надмолекулярная»? Здесь более уместен термин «морфология». Можно было бы применить и термин «надмолекулярная структура пленок полимеров», но, в таком случае, нужно было бы рассматривать эти пленки как нанокomпозиты с проводящей полимерной матрицей и, соответствующей, надмолекулярной структурой.

7. В диссертации нет результатов исследований, отражающих зависимость толщин пленок от числа циклов. На взгляд оппонента именно толщина пленок может оказывать существенное влияние на работу актуатора.

Вместе с тем, никакого отрицательного воздействия на научную значимость диссертации указанные замечания не оказывают. Работа воспринимается как законченное исследование. Содержание автореферата и диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия.

В целом, работа написана ясным и понятным языком. Вопиющих неудачных выражений, опечаток, орфографических и стилистических ошибок не обнаружено.

В качестве итога.

В рецензируемой работе на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области установления фундаментальных закономерностей формирования проводящих полимерных пленок на основе полианилина, поли-орто-толуидина, поли- α -нафтиламина с целью их дальнейшего использования в качестве электрохимических актуаторов и химических сенсоров, внедрение которых внесет значительный вклад в развитие электрохимической и химической промышленности страны.

В целом, считаю, что диссертационная работа Крылова Анатолия Анатольевича «Влияние процессов окисления-восстановления на структуру и

геометрию пленок полианилина, политолуидина и полиафтамина» соответствует критериям, установленным п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении научных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор работы, Крылов Анатолий Анатольевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории «Новые материалы на основе макроциклических соединений»

Парфенюк Владимир Иванович
22.05.2023

Контактные данные:

тел.: +7(910)9812623, e-mail: vip@isc-ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.04. – физическая химия

Индекс, почтовый адрес места работы:

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, лаборатория «Новые материалы на основе макроциклических соединений»

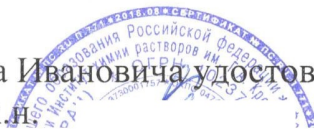
Телефон: 8 (4932)336265

e-mail: adm@isc-ras.ru

Подпись Парфенюка Владимира Ивановича удостоверяю:

Учёный секретарь ИХР РАН к.х.н.
Викторович

22 мая 2023 года



Иванов

Константин