

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу К.А. Милакина «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

Современный уровень развития науки и технологий диктует задачи создания новых перспективных материалов с комплексом необходимых физико-химических свойств. Среди таких материалов безусловный интерес представляют гибридные полимер-углеродные материалы, имеющие высокий потенциал практического использования. Важное место среди таких материалов занимают нанокompозиты, включающие в качестве полимерного компонента полимеры с системой полисопряжения. Благодаря специфической электронной структуре последних обеспечиваются уникальные электрические, оптические, электрохимические и др. свойства материалов. Полианилин занимает особое положение в ряду полисопряженных систем благодаря простоте синтеза, легкости проведения процессов допирования-дедопирования, стабильности свойств, что обуславливает его широкое использование для получения нанокompозитов различной природы, в том числе и с углеродными нанотрубками и другими углеродными наноматериалами. С учетом сказанного диссертационная работа К.А. Милакина, посвященная изучению структуры и свойств продуктов окислительной полимеризации анилина в присутствии многостенных углеродных нанотрубок (МНТ) и производных графита представляется актуальной как в научном, так и в прикладном аспектах.

Новизна работы определяется тем, что впервые проведено систематическое исследование структуры и физико-химических свойств нанокompозитов на основе полианилина (ПАНи) и МНТ или производных графита и показана определяющая роль поверхности углеродных компонентов. Впервые показано, что графитовые электроды, модифицированные ПАНи могут быть использованы при создании потенциометрических сенсоров на аскорбиновую кислоту.

Практическая значимость работы определяется тем, что полученные наноматериалы могут быть использованы в качестве электродного материала для электрохимических сенсоров на аскорбиновую кислоту и электрохимических конденсаторов.

Диссертация построена традиционным способом и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 223 наименования. Диссертация изложена на 142 страницах, содержит 35 рисунков и 6 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость, использованные в работе подходы, положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы и статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, включенных в список ВАК



Обзор литературы, изложенный в первой главе диссертации, представляет собой критический анализ существующей на сегодняшний день научной литературы, касающейся синтеза и исследования структуры ПАНи и механизмов ее формирования, получения, структуры и свойств композиционных материалов на основе ПАНи и МНТ, графена, графита и их производных, применения композиционных материалов на основе ПАНи и МНТ или производных графита. Отдельное внимание уделено применению ПАНи и композитов на его основе в сенсорах различного типа.

В третьей экспериментальной главе диссертации описаны объекты исследования, методики полимеризации анилина в присутствии МНТ и производных графита, методики проведения электрохимических экспериментов, описаны использованные в работе физико-химические методы исследования, охарактеризовано используемое оборудование.

Полученные в работе результаты и их интерпретация обсуждаются в четвертой главе. Автор исследовал полимеризацию анилина в присутствии МНТ двух типов исходных и обработанных концентрированной соляной кислотой для удаления с поверхности остатков катализатора и аморфного углерода. Установлена существенная разница в протекании процесса окисления анилина в присутствии указанных субстратов. Методом ИК-спектроскопии показано образование ПАНи в присутствии исходных неочищенных МНТ. Сдвиги основных полос поглощения ПАНи в длинноволновую область спектра указывают на взаимодействие полимера с МНТ. В присутствии очищенных МНТ полимеризация анилина практически не идет. Имеет место лишь модификация поверхности нанотрубок гидроксильными группами, возникающими при гидролизе арилсульфатов, образующихся в результате присоединения к поверхности МНТ сульфат анион-радикалов и гидросульфат радикалов - продуктов разложения персульфата аммония. Получить полимеры в присутствии очищенных МНТ удалось при увеличении содержания мономера в реакционной среде в 3 раза при сохранении соотношения  $\text{мономер} : \text{окислитель} = 1 : 1$ , или путем увеличения этого соотношения до  $2 : 1$ . При этом показано увеличение степени окисления образующихся полимерных продуктов.

Большое внимание в работе уделено исследованию электрических и электрохимических свойств полученных композиционных наноматериалов. Показано, что при высоком содержании ПАНи в композите ( $\text{АНИ:МНТ} = 10:1$ ) электропроводность материала определяется проводимостью ПАНи, тогда как уменьшение в 50 раз содержания анилина в реакционной среде приводит к росту электропроводности композита более чем на порядок величины, превышая тем самым проводимость анилина в 20 раз и МНТ в 4 раза. Такой синергетический эффект автор объясняет уменьшением сопротивления барьеров между МНТ за счет проводящего полимера. То-есть полимер выполняет роль проводящего «мостика» между трубками.

Исследование электрохимического поведения полученных нанокompозитов показало, что при высоком содержании МНТ ( $\text{АНИ:МНТ} = 1:5$ ) повышается стабильность ПАНи к депротонированию при повышении рН по сравнению с ПАНи, полученном в



отсутствие МНТ, за счет карбоксильных групп на поверхности аморфного углерода, способных протонировать ПАНи в этих условиях

Для исследования влияния природы углеродного компонента на структуру и свойства наноматериала на основе ПАНи автор использовал производные графита, отличающиеся количеством графеновых слоев и поверхностных полярных групп. Показано, что ПАНи в составе нанокompозита с углеродным материалом, содержащим 30-50 графеновых слоев характеризуется более сильным взаимодействием с углеродной матрицей за счет образования водородных связей между кислородом поверхностных групп и амино-группами полимера. При этом показана большая устойчивость этого наноматериала к депротонированию при нейтральном рН благодаря большому количеству карбоксильных групп, способных протонировать ПАНи.

Большой интерес вызывает раздел диссертации, посвященный исследованию методом ЦВА в присутствии маркера распределения проводящей углеродной фазы в структуре нанокompозита. В качестве маркера автор использовал пару Ru(II)/Ru(III) в составе комплексной соли  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , имеющей редокс-переход в области потенциалов, соответствующих лейкоэмеральдину. Показано, что, несмотря на непроводящее состояние ПАНи, композит сохраняет проводимость, что может быть обусловлено лишь наличием в составе композита непрерывной проводящей углеродной фазы.

Особого внимания заслуживает раздел диссертации, посвященный исследованию влияния условий полимеризации анилина на графитовом электроде на структуру образующихся продуктов окисления и, следовательно, на их реакционную способность в реакции окисления аскорбиновой кислоты. При уменьшении концентрации мономера от 0,18 моль/л до 0,025 моль/л и переходе от кислой среды к нейтральной в продуктах полимеризации растет содержание окисленных олигомеров анилина. При этом возрастает их реакционная способность по отношению к реакции окисления аскорбиновой кислоты, что проявляется в снижении предела обнаружения аскорбиновой кислоты и смещением диапазона линейности в область меньших концентраций. Автор справедливо объясняет это большей величиной редокс-потенциала окисленных олигомеров анилина по сравнению с переходом лейкоэмеральдин-эмеральдин, что обуславливает их более сильную окислительную способность по отношению к аскорбиновой кислоте.

В целом диссертационная работа К.А. Милакина представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне и вносящее существенный вклад в полимерную химию и науку о материалах.

К сожалению работа не лишена недостатков:

1. На стр. 64 говорится о том, что при массовом отношении Анилин/МНТ = 10 реакция полимеризации протекает в основном на поверхности трубок. Однако никаких данных о том, каким образом это было установлено не приводится.
2. На стр. 69-70 на основании данных ИК-спектроскопии обсуждается структура ПАНи, полученного при соотношениях мономер : МНТ = 30 : 1 (мономер :



окислитель = 1:1) и мономер : МНТ = 10:1 (мономер : окислитель 1 : 2). В этих условиях формируется полимер, структура которого характеризуется повышенным содержанием хиноидиминных звеньев. Этот эффект автор объясняет, ссылаясь на работу [87], стэкинг-взаимодействием с МНТ. Такое объяснение не представляется убедительным, так как не ясно, каким образом взаимодействие фрагментов структуры МНТ с хиноидными звеньями ПАНи может привести к увеличению содержания последних.

3. На стр. 71 в таблице 1 приведены данные по электропроводности ПАНи и его нанокомпозитов с МНТ. Обращает на себя внимание довольно высокая проводимость ПАНи. Проводимость ПАНи, как известно, определяется условиями синтеза и условиями допирования. Ни в таблице, ни в экспериментальной главе условия получения ПАНи не приведены. Обсуждая далее результаты по электропроводности нанокомпозитов, автор не приводит данных по их составу, а приводит лишь исходные соотношения АНИ/МНТ. По ним трудно судить о количественном содержании ПАНи в композите. Более того, в диссертации нет данных о структуре ПАНи в композите, полученном при очень низкой концентрации мономера и показавшем максимальную проводимость.
4. На стр. 66-67 говорится об ингибировании МНТ<sub>НС1</sub> реакции полимеризации анилина. Поскольку данный факт противоречит данным об ускорении полимеризации анилина в присутствии МНТ, приведенным на стр. 28 обзора литературы, целесообразно было бы более подробно остановиться на характере тех «дефектов» поверхности МНТ<sub>НС1</sub>, которые это вызывают.
5. Вызывает недоумение практически полное отсутствие в обзоре литературы ссылок на работы отечественных авторов. Имеются лишь 2 ссылки на работы кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ и ссылка на обзор Сапуриной и Стейскала в журнале Успехи химии, тогда как работы по синтезу ПАНи и его композитов, в том числе и с углеродными наноструктурами, вполне успешно ведутся в нескольких институтах Российской академии наук.

Сделанные замечания ни в коей мере не уменьшают принципиальной значимости полученных результатов. В диссертации решена важная для полимерной науки задача, а именно, установлена определяющая роль структуры поверхности углеродной матрицы в процессе формирования ПАНи-углеродных нанокомпозитов, определяющем их структуру и физико-химические свойства. Полученные в диссертационной работе результаты достоверны и имеют фундаментальное научное значение. Сделанные в работе выводы вполне обоснованы и базируются на применении современных методов исследования, дающих достаточно объективную информацию о характере исследованных явлений. По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, а так же по объему выполненных исследований и личному вкладу соискателя диссертационная работа К.А. Милакина «Структура и свойства полианилина, полученного в присутствии углеродных матриц» полностью отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским



диссертациям, установленным п. 9 «Положения о присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), соответствует паспорту специальности 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения (п. 2, п. 9). Ее автор Константин Андреевич Милакин заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Автореферат и публикации адекватно и полно отражают основное содержание диссертации.

Официальный оппонент  
доктор химических наук, профессор  
зав. лабораторией химии  
полисопряженных систем ИНХС РАН

Г.П. Карпачева

Карпачева Галина Петровна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29.

т. 8(495) 955-42-55

Электронная почта: [gpk@ips.ac.ru](mailto:gpk@ips.ac.ru)

[www.ips.ac.ru](http://www.ips.ac.ru)

Подпись руки Г.П.Карпачевой удостоверяю  
Ученый секретарь ИНХС РАН  
кандидат химических наук



И.С. Калашникова