

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Кубарькова Алексея Владимировича на тему: «Композиционные материалы на основе поли(3,4-этилендиокситиофена) и сульфированных полимерных матриц» по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения», химические науки

Диссертационная работа Кубарькова А.В. посвящена получению и исследованию физико-химических свойств композиционных материалов, синтезированных окислительной полимеризацией 3,4-этилендиокситиофена в присутствии сульфированных полимерных матриц, с целью определения условий получения пленкообразующих композитных материалов на основе поли(3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ), обладающих электропроводностью, механической прочностью и адгезивными свойствами. ПЭДОТ и композиты на его основе - перспективные материалы органической электроники, поскольку демонстрируют электропроводящие свойства при высокой химической и термической стабильности. ПЭДОТ:ПСС относятся к наиболее хорошо изученным и активно используемым (в электролюминесцентных, фото-вольтаических устройствах, в элементах памяти, резистивных переключателях и т.д.) электропроводящим полимерным системам. Стремительное развитие органической электроники ставит перед исследователями новые задачи, вопросы оптимизации свойств известных материалов и разработки новых электропроводящих полимерных систем. В этой связи актуальность настоящего исследования: разработка композиционных материалов на основе ПЭДОТ, - не вызывает сомнений.

Диссертация Кубарькова А.В. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, главы обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы. Она изложена на 139 страницах, включает 56

рисунков и 11 таблиц. В списке литературы 217 наименований, 136 из которых – ссылки на работы, опубликованные в последние 10 лет.

В литературном обзоре описаны методы получения и физико-химические свойства поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ), подробно рассмотрены композиты ПЭДОТ с полистиролсульфокислотой (ПЭДОТ:ПСС), их строение и физико-химические свойства, полимерные смеси на основе ПЭДОТ:ПСС. Отмечено, что смешение ПЭДОТ:ПСС с ПЭО позволяет одновременно улучшить его электронную и ионную проводимость. Отмечены достоинства и недостатки комплексов ПЭДОТ:ПСС. Рассмотрены методы получения микрочастиц на основе ПЭДОТ (матричная полимеризация 3,4-этилендиокситиофена, композиты ПЭДОТ с полистирольными латексами). Отдельный параграф посвящен связующим для литий-ионных аккумуляторов, рассматривается ПЭДОТ как связующее для катодов литий-ионных аккумуляторов. Из обзора литературы обоснованно следует постановка задачи исследования.

В главе «Экспериментальная часть» приведены используемые реагенты и растворители. Описаны методики сульфирования полистирольного латекса, изучения сорбции 3,4-этилендиокситиофена частицами полистирольного латекса, получения композитов ПЭДОТ с полистирольным латексом и композитов ПЭДОТ с полистирольным латексом в присутствии сульфоновых кислот, сульфирования полифениленоксида, получения композитов ПЭДОТ:ПСС, изучения состава композитов ПЭДОТ:ПСС и получения композитов ПЭДОТ с пленкообразующими полимерами. Приведена схема изготовления катодов литий-ионных аккумуляторов. Кратко рассмотрены методы исследования: инфракрасная спектроскопия, электронная спектроскопия, потенциометрическое титрование, термогравиметрический анализ, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, измерение электрокинетических потенциалов, электронной проводимости, ионной

проводимости сПФО, адгезионной прочности композитных катодов, исследование электрохимических свойств композитных катодов. Выбор методов исследования полностью соответствует поставленным задачам исследования.

Четвертая глава посвящена обсуждению полученных результатов. Синтез и свойства композитов на основе ПЭДОТ и полистирольного латекса представлены в первом разделе. Достаточно подробно описано сульфирование полистирольного латекса и проведен сравнительный анализ агрегационных и сорбционных свойств исходного и сульфированного полистирольного латексов (сЛ). Получены композитные частицы на основе ПЭДОТ и сЛ, предложен механизм образования микрочастиц сЛ|ПЭДОТ, установлено, что макроскопическая электропроводность характерна только для частиц, содержащих непрерывные оболочки ПЭДОТ. Здесь следует отметить, что использование сЛ в качестве матрицы при полимеризации ЭДОТ предложено впервые. Далее проведен анализ влияния модификации полистирольного латекса сульфогруппами, природы противоионов к ПЭДОТ, количества ПСС на строение и свойства его композитов с ПЭДОТ:ПСС. Получены композитные частицы полистирол-ПЭДОТ:ПСС с морфологией типа «ядро-оболочка» посредством окислительной полимеризации ЭДОТ в смеси ПСС и сЛ. С целью улучшения пленкообразующих свойств композитов выполнено исследование влияния добавления сульфированного полифениленоксида (сПФО) и ПЭО. Установлены составы дисперсий композитов, из которых формируются равномерные по толщине гибкие пленки, демонстрирующие высокую электропроводность. Заключительная часть связана с изучением возможности применения композитов ПЭДОТ:ПСС-сПФО в качестве связующих компонентов в LiFePO_4 -катадах литий-ионных аккумуляторов. Замена части ПЭДОТ:ПСС на сПФО приводит к двукратному увеличению адгезии композитного катода, что обеспечивает устойчивость емкости катода.

В заключении автор сформулировал основные итоги выполненного исследования, рекомендации по использованию полученных результатов и перспективы дальнейшей разработки темы. Основные выводы диссертации в полной мере подтверждены соответствующим экспериментальным материалом.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность не вызывает сомнения.

По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus), а также 9 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Автореферат и публикации отражают содержание диссертационной работы.

В работе можно отметить некоторые недостатки.

1. Стр.63. «Полистирольные латексные частицы образуют в растворе ЭДОТ крупные агломераты (рис. 14А), слипание частиц вызвано их набуханием в ЭДОТ, а также нагреванием дисперсии до температуры, близкой к температуре стеклования полистирола [190, 191]. Агрегация частиц делает невозможным проведение полимеризации ЭДОТ на их поверхности в данных условиях.» Не ясно, почему частицы латекса набухают в 0.03 М водном растворе ЭДОТ? Почему речь идет о полимеризации ЭДОТ на поверхности, когда выше (стр.62) было показано, что основная масса ЭДОТ сорбируется в объеме латексной частицы.
2. Стр.70 «Следует отметить, что полимеризация ЭДОТ в объеме латексных частиц маловероятна, поскольку затруднено проникновение необходимого для роста полимерных цепей окислителя в гидрофобную полистирольную фазу.» Но стр. 62 «...концентрирование ЭДОТ преимущественно происходит в результате его абсорбции в объем полистирольных частиц, а не адсорбции на их поверхность», а при этом из

рис.18 следует, что массовая доля ПЭДОТ в композитах сЛ|ПЭДОТ практически совпадает с начальной массовой долей ЭДОТ в смеси с сЛ. В итоге не ясно, если ЭДОТ концентрируется в объеме частицы латекса, а полимеризация там невозможна, то как объяснить результаты рис.18.

3. Стр. 72. Таблица 5. Не показан расчет $h_{\text{теор}}$.

4. Стр.68 – «Дисперсия сЛ|ПЭДОТ состоит из оптически непрозрачных микрочастиц сферической формы, большинство из которых находятся в неагригированном состоянии (рис. 19Б).» А далее стр.75 «полученные частицы сЛ|ПЭДОТ характеризуются невысокой агрегативной устойчивостью.» В итоге остается вопрос об агрегативной устойчивости частиц сЛ|ПЭДОТ.

5. Стр. 106. «Как видно из табл. 10, полимерные связующие, содержащие ПЭДОТ:ПСС, характеризуются электропроводностью от 1 до 16 См/см,» Однако, в таблице 10 значения электропроводности не превышают 8 См/см .

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» (по химическим наукам) в части п. 9 (Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Кубарьков Алексей Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения», химические науки.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, доцент,
профессор кафедры физики полимеров и кристаллов
Физического факультета Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,

МАХАЕВА Елена Евгеньевна

Махаева
26.11.2020

Контактные данные:

тел.: +7 495 939-29-59,

E-mail: makh@polly.phys.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, физико-
математические науки

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В.Ломоносова

Дом 1, строение 2, Физический Факультет

Тел.: +7 495 939-16-82

E-mail: info@physics.msu.ru

Подпись д.ф.-м.н. Е.Е. Махоевой удостоверяю:

Ученый секретарь Ученого совета физического факультета,

д.ф.-м.н., профессор

В.А. Караваев
В.А. Караваев

