

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

Диссертационная работа А.В. Кубарькова посвящена разработке методов синтеза и влияния условий матричной полимеризации 3,4-этилендиокситиофена и свойств сульфированной полимерной матрицы на строение, электропроводность, дисперсионную устойчивость и пленкообразующие свойства композитов поли(3,4-этилендиокситиофен) – полимерная матрица для использования в качестве связующих компонентов в электродах металл-ионных аккумуляторов.

Поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ) – один из наиболее перспективных электропроводящих полимеров благодаря простоте синтеза, высокой электропроводности и химической устойчивости. Улучшение свойств ПЭДОТ может быть основано на его получении в составе композитов с матрицами различного строения – растворимыми и пленкообразующими полимерами, термопластичными полимерами, латексными частицами. Полученные композиты могут найти применение в качестве компонентов электропроводящих чернил, электрореологических жидкостей, связующих компонентов в электродах металл-ионных аккумуляторов. Поэтому тематика диссертации представляется чрезвычайно актуальной.

Цель работы заключалась в получении сферических композитных микрочастиц на основе полистирольного латекса и ПЭДОТ, обладающих электропроводностью и дисперсионной устойчивостью в водной среде, а также

электропроводящих пленкообразующих композитов на основе ПЭДОТ и полистиролсульфокислоты и сульфированного полифениленоксида.

Для достижения поставленной цели автором был предложен четкий план работы, включающий полимеризационную часть – изучение влияния условий синтеза на строение, электропроводящие свойства, дисперсионную устойчивость и пленкообразующие свойства получаемых композитов, и материаловедческую – изучить возможность использования полученных композитов в качестве связующих компонентов в электродах литий-ионных аккумуляторов.

Сложность переработки ПЭДОТ обусловлена его нерастворимостью, неплавкостью и неудовлетворительными механическими свойствами. Улучшение свойств достигается использованием данного полимера в составе композитов. Наиболее перспективными матрицами для них являются сульфированные полимеры, образующие с ПЭДОТ прочные комплексы в высокопроводящей форме. Автор логично выбрал полимерные матрицы различной структурной организации – сульфированный полистирольный латекс, полистиролсульфокислоту (ПСС) и композиты, полученные смешением комплекса ПЭДОТ:ПСС и сульфированного полифениленоксида. Особенно перспективным представляется использование латекса с узким распределением частиц по размеру, что позволяет получать композит типа «ядро-оболочка». Полученные материалы относятся к т.наз. сегрегированным композитам, в которых наполнитель, в данном случае ПЭДОТ, при переработке образует двумерную фазу, что значительно снижает порог перколяции и улучшает механические свойства композита.

Диссертационная работа построена по стандартному плану и состоит из разделов «Введение», «Обзор литературы», «Экспериментальная часть», «Обсуждение результатов», «Заключение», «Выводы», «Список сокращений и условных обозначений» и «Список литературы», содержащий 217 ссылок. Диссертация изложена на 139 страницах текста, содержит 56 рисунков, 11 таблиц и 14 схем.

Во «Введении» кратко сформулированы актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описываются основные положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре рассмотрены методы получения ПЭДОТ, его физико-химические свойства ПЭДОТ, методы получения микрочастиц на его основе, связующие на основе ПЭДОТ для литий-ионных аккумуляторов. На основе анализа литературных данных обоснован выбор объектов исследования и сформулированы задачи диссертационной работы. Литературный обзор заслуживает высокой оценки, он содержательный и написан хорошим языком; из него логично вытекает постановка диссертационной работы.

В экспериментальной части достаточно подробно описаны методики подготовки исходных веществ, методики синтеза и получения композитов. Описаны также использованные в работе современные инструментальные методы исследования – ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия, потенциометрическое титрование, измерение электронной проводимости, ТГА, измерение электрокинетических потенциалов, ПЭМ, СЭМ и др.

Глава «Обсуждение результатов», состоит из четырех частей, которые посвящены получению и изучению физико-химических свойств материалов на основе ПЭДОТ и сульфированных полимерных матриц различной структурной организации, а также использованию полученных материалов в качестве связующих компонентов в катодах литий-ионных аккумуляторов.

Научная новизна работы А.В. Кубарькова несомненна. Она заключается в том, что впервые проведена матричная полимеризация 3,4-этилендокситиофена в присутствии частиц сульфированного полистирольного латекса, приводящая к образованию композитных частиц с морфологией типа «ядро-оболочка», и исследованы их физико-химические свойства.

Практическая значимость работы заключается в том, что автором предложены способы получения стабильных дисперсий микрочастиц на основе ПЭДОТ и сульфированного полистирольного латекса с контролируемым размером и электропроводностью, а также композитов, обладающих электропроводящими и пленкообразующими свойствами. Это открывает

широкие перспективы для применения полученных материалов в качестве компонентов электропроводящих чернил, электрореологических жидкостей, связующих компонентов в электродах металл-ионных аккумуляторов.

Диссертационная работа А.В. Кубарькова носит междисциплинарный характер. Тема потребовала от диссертанта навыков работы с мономерами и полимерами, а также серьезного погружения в область коллоидной химии, электрохимии и материаловедения. Значимость полученных результатов свидетельствует о трудоспособности диссертанта и его широком научном кругозоре.

Безусловно украсило работу то, что автор не остановился на стадии получения композитов, но исследовал их применимость в качестве связующих компонентов в LiFePO_4 -катадах литий-ионных аккумуляторов.

Результаты работы А.В. Кубарькова опубликованы в 5 статьях, две из которых - в журналах второго квартиля. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Таким образом, степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна не вызывают сомнений.

По работе можно сделать следующие замечания.

1. Автор использует понятие различной топологии полимерной матрицы, подразумевая раствор полимера и дисперсию полимерных частиц. Строго говоря отличие растворенных макромолекул от полимерного тела не является топологическим, кроме того, цилиндр (полимерная цепь) и шар (латексная частица) топологически гомеоморфны. Топологическое различие существует между линейными и сшитыми полимерами, звездчатыми, дендримерными и т.д. Поэтому используемое определение терминологически неточно, автору следовало бы применять другой, более корректный термин для описания различий между использованными полимерными матрицами.
2. В работе неоднократно упоминается о стабильности дисперсий композитных латексных частиц с различным ζ -потенциалом. Желательно было бы иметь,

помимо качественных утверждений, также и количественные свидетельства об изменении, например, ζ -потенциала или седиментации частиц во времени.

3. Автор разделил иллюстрации на рисунки и схемы, с отдельной их нумерацией. Различие между ними не всегда очевидно и иногда затрудняет поиск соответствующей иллюстрации. В тексте имеется незначительное число опечаток и грамматических ошибок, например, «в сравнении с катодами...» на стр. 114, надпись на оси абсцисс Рис. 56 и др.

Указанные замечания, однако, носят дискуссионный характер и относятся к второстепенным деталям диссертационной работы; они не снижают высокую оценку работы в целом и не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация А.В. Кубарькова представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, в котором решена важная научная и практически важная задача - определены условия получения электропроводящих композитов ПЭДОТ и сульфированных полимерных матриц различной структурной организации, установлено строение и изучены физико-химические свойства композитов, определено влияние типа сульфированной матрицы и соотношения компонентов на морфологию, электропроводящие и пленкообразующие свойства получаемых композитов.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 00.02.06 - «Высокомолекулярные соединения» (по химическим наукам), в части пп. 2 (Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм), 4 (Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе) и 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, работа 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 00.02.06 - «Высокомолекулярные соединения», химические науки.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
вед.науч.сотрудник Федерального
государственного Бюджетного
учреждения науки Институт
синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук

Шевченко Виталий Георгиевич

1 декабря 2020 г.

Контактные данные:

тел.: +7(495) 332-5881, e-mail: shev@ispm.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
00.02.06 - «Высокомолекулярные соединения», химические науки

Адрес места работы:

117393 Москва, ул. Профсоюзная, д. 70,

Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук, лаборатория структуры полимерных материалов

тел.: +7 (495) 332-58-81, +7 (495) 335-91-00

факс: +7 (495) 718-34-04

e-mail: shev@ispm.ru

Подпись д.х.н. Шевченко Виталия Георгиевича заверяю:

Специалист отдела кадров ИСПМ РАН

1 декабря 2020 г.



Н.В. Савина