

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Морозовой Софьи Михайловны “*Ионные конденсационные полимеры*”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Полимерные аналоги ионных жидкостей (ПИЖ), представляют собой новый класс высокомолекулярных соединений. Они являются разновидностью полиэлектролитов, структурной особенностью которых является присутствие в основной или привитых цепях имидазольевых, пирролидиниевых, бензимидазольевых, морфолиниевых фрагментов и т.п. - то есть тех же фрагментов, что входят в структуру и низкомолекулярных ионных жидкостей. ПИЖ сочетают в себе все уникальные свойства, характерные ИЖ (высокую электропроводность, термо- и хемостойкость, низкую токсичность, широкое окно электрохимической стабильности и др.), с другой стороны, будучи высокомолекулярными соединениями, способны к образованию покрытий, пленок, мембран. ПИЖ. Такое сочетание базовых свойств и потенциально широкая область применения делает ПИЖ очень интересными объектами исследования, и тема работы является безусловно актуальной.

Научная новизна диссертационной работы несомненна и состоит в следующем:

- Синтезированы 9 новых ионных мономеров, содержащие фрагменты различных азотсодержащих гетероциклов, способных к кватернизации.
- Синтезированы несколько серий новых ионных конденсационных полимеров, а именно, полиимидов, полиамидов, полиуретанов и полимочевин, содержащих заряженные азотсодержащие

гетероциклические фрагменты в нейтральном и кватернизованном состоянии

- Впервые создана бислойная пленочная модель твердотельной искусственной мышцы на основе ионного полиимида.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в успешной демонстрации возможности использования синтезированных полимеров в таких областях, как газоразделение, CO₂-сорбция и др. Наиболее значимыми результатами являются:

- демонстрация возможности использования синтезированных полиимидов, полиамидов и полиуретанов в качестве газоразделительных мембран при сепарации CO₂ от легких газов;
- демонстрация возможности применения ионных полиимидов в качестве катодных материалов для литиевых батарей;
- получение ионного полиуретана, характеризующегося самой высокой CO₂ сорбцией среди известных на данный момент поли(ионных жидкостей).

Структура диссертационной работы. Рассматриваемая диссертационная работа построена традиционно и включает в себя введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, заключение и списка литературы. Работа изложена на 182 страницах печатного текста и содержит 51 рисунок, 18 таблиц и 138 библиографических ссылок.

Во **Введении** рассмотрены актуальность, цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, вклад автора и данные об апробации работы. Задачи исследования включают проведение

экспериментов по синтезу мономеров, синтезу полимеров, исследованию свойств полимеров и демонстрации вариантов практического использования.

В Литературном обзоре (глава 1) дана классификация ПИЖ по структурным признакам, рассмотрены различные подходы к синтезу (модификация незаряженных прекурсоров; поликонденсация ионных мономеров, поликонденсация незаряженных мономеров, которые в процессе присоединения образуют ионный фрагмент. Проанализированы литературные данные по термическим и механическим свойствам ПИЖ.

Отдельный раздел посвящен областям применения ПИЖ – газоразделительным мембранам и литиевым батареям. Обзор диссертации читается с большим интересом. Он дает полное представление о современном состоянии исследований в данной области. Заключение обзора служит обоснованием для постановки диссертационного исследования.

Экспериментальная часть (глава 3) расположена после изложения основных результатов. Она содержит подробное описание методов синтеза и исследования характеристик. При выполнении работы автором использован широкий набор современных инструментальных методов. Состав и строение полученных соединений доказаны методами ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{19}F), ИК и КР-спектроскопии, а также данными элементного анализа. Для полимеров приведены молекулярно-массовые характеристики (динамическое светорассеяние, гель-проникающая хроматография, вискозиметрия), термические характеристики (термомеханический и термогравиметрический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия), механические свойства пленок.

В главе 2 «**Обсуждение результатов**» представлено основное содержание работы. Глава содержит 3 раздела. Первый раздел посвящен синтезу новых мономеров – диаминов и диолов, необходимых для получения полимеров.

Следует отметить разнообразие использованных автором синтетических подходов. Так, при синтезе хинуклидин-содержащего диамина применена реакция конденсации анилина карбонил-производного хинуклидина с солями анилина. Бензимидазолсодержащий диамин получен конденсацией 4-нитро-о-фенилендиамина с п-нитробензальдегидом с последующим каталитическим восстановлением нитропроизводного водородом. Для получения ионных диолов автором использовано 2 способа -трехстадийный с защитой ОП-группы для вторичных аминов и одностадийный метод - для третичных аминов. Все синтезированные соединения полностью охарактеризованы. Разработанные методики синтеза обеспечили получение 9-и новых мономеров с достаточно высокими выходами.

В разделе, посвященном синтезу полимеров, автором представлены результаты синтеза нескольких систематических серий ионных полимеров и их незаряженных прекурсоров нескольких классов: полиимидов, полиамидов, полиуретанов, полимочевин. Для получения ионных конденсационных полимеров линейного и гребнеобразного строения использовали два подхода: модификацию незаряженных полимеров и поликонденсацию новых ионных мономеров. При проведении экспериментов по поликонденсации использованы классические методы синтеза. Все продукты охарактеризованы методами ЯМР ^1H - и ^{13}C - спектроскопии, ГПХ, и др. В каждом подразделе главы 2, посвященном конкретному типу полимера, приведены значения молекулярной массы и свойства - растворимость, температуры стеклования. Начала разложения и т.п. Эта часть работы выполнена также на высоком экспериментальном уровне.

В третьем разделе обсуждения результатов диссертантом приведены примеры возможных практических применений синтезированных полимеров: для получения газоразделительных мембран, материалов с высокой способностью к сорбции углекислого газа, компонентов

перезаряжаемых источников тока, бислойных проводящих пленок -моделей искусственных мышц, способных к деформации при прохождении тока. Эта часть показывает эрудицию и широту интересов диссертанта в разных областях. Заключение и выводы по работе вполне адекватны. Публикации полностью отражают содержание диссертации.

По совокупности выполненных экспериментов, разработанных методик и полученных результатов, Морозову Софью Михайловну можно характеризовать как сложившегося высококвалифицированного и универсального специалиста, прекрасно ориентирующимся в вопросах органической химии, синтеза полимеров, исследования структуры и свойств новых перспективных функциональных полимерных материалов.

Отдельно следует выразить благодарность автору за прекрасное художественное оформление диссертации, читать такую работу одно удовольствие.

Результаты диссертационной работы Морозовой С.М. изложены в виде 5 статей в ведущих российских и зарубежных периодических изданиях и многочисленных тезисов докладов на конференциях. Они могут быть использованы для исследований в ИНХС им. А.В.Топчиева, РАН, ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН, МИРЭА-РГТУ, РХТУ им. Д.И.Менделеева, МГУ им. М.В.Ломоносова, КНИТУ (г. Казань) и др. ю

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания.

- Работа как химическое исследование выполнена очень тщательно и с большим запасом. Химическая часть вполне достаточна для того, чтобы оценить работу высоко. Что касается примеров применений, с нашей точки зрения, стоило бы ограничиться наиболее важными из них, например, применением в качестве газоразделительных мембран или компонентов источников тока, где результаты наиболее очевидны.

- В выводе 6 имеется не вполне корректная фраза «Впервые созданы твердотельные искусственные мышцы». По-видимому, более корректно было бы этот результат описать как «создание бислойной полимерной пленки с проводящим слоем, способной изгибаться при прохождении тока, которую можно рассматривать как модель искусственной мышцы».
- На стр. 14 автореферата указано, что синтезированные полиуретаны дают прочные пленки, что не согласуется с приведенным тут же значением разрывной прочности 2 МПа.
- Данные по гидролитической устойчивости синтезированных ПИ почему-то приведены в разделе «Гидрофобные покрытия» (стр. 15 автореферата). Непонятно, имеются ли данные, показывающие корреляцию угла смачивания полиимидов (свойство поверхности) с устойчивостью к гидролизу. Наличие такой прямой связи, с нашей точки зрения, не очевидно. Например, известно, что ПИ на основе разных диангидридов имеют близкие углы смачивания, но сильно различаются по скорости гидролиза.

Сделанные замечания носят редакционный характер и не умаляют общего отличного впечатления о работе. Достоинства работы с лихвой поглощают некоторые недочеты.

Диссертационная работа Морозовой С.М. является законченным научно-квалификационным исследованием, в котором решена важная научная и прикладная задача -разработаны способы синтеза серии новых полимерных ионных жидкостей, имеющих широкую перспективу использования. Содержание работы полностью отвечает паспорту специальности. По объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости рассматриваемая диссертационная работа

соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней, пп. 9-14», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Морозова Софья Михайловна – безусловно заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06-высокомолекулярные соединения.

Главный научный сотрудник.

И.о. заведующего Лабораторией термостойких термопластов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) доктор химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения), профессор

Кузнецов Александр Алексеевич

2 Адрес: ФБГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)

117393 Москва, Профсоюзная ул.70

Тел. +7(495)332-5857,

e-mail: kuznetsov@ispm.ru

26.11.2018

Собственноручную подпись дхи проф.

Кузнецова Александра Алексеевича

удостоверяю: Ученый секретарь

ИСПМ РАН к.х.н.

С.А.Тарасенко



С.А.Тарасенко