

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.**

Актуальность темы диссертации. Получение новых полимеров, обладающих ценными функциональными свойствами, в настоящее время является одним из важнейших направлений развития химии высокомолекулярных соединений. В качестве объектов исследования в работе Морозовой С.М. были выбраны полимерные аналоги ионных жидкостей, или поли(ионные жидкости). Упомянутые полимеры сочетают в себе уникальные свойства ионных жидкостей- высокую электропроводность, термо- и хемостойкость и др., а с другой стороны, будучи высокомолекулярными соединениями, способны к образованию покрытий, пленок, мембран. Благодаря тому, что свойствами поли(ионные жидкости) можно управлять варьированием структуры катиона и аниона, открываются широкие возможности для их применения в самых различных областях науки и техники. На данный момент поли(ионные жидкости) конденсационного типа практически не изучены. В этой связи представленное автором диссертационное исследование, направленное на их синтез, является, безусловно, актуальным.

Содержание диссертационной работы. Диссертация С.М. Морозовой имеет традиционную структуру и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 182 страницах печатного текста и содержит 51 рисунок, 18 таблиц и 138 библиографических ссылок.

Во **введении** автором обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель работы и положения, выносимые на защиту, а также приведены иные необходимые формальные данные.

Литературный обзор посвящен конденсационным полимерным аналогам ионных жидкостей. Описывается их классификация, способы синтеза, примеры известных на данный момент в литературе мономеров и полимеров, относящихся к данному классу соединений. Автором также рассмотрены аспекты применения полимерных аналогов ионных жидкостей, связанные с диссертационным исследованием – сорбция CO_2 и газоразделение, материалы для катодов литиевых батарей и полимерные электролиты для искусственных мышц.

В **обсуждении результатов** описан синтез новых ионных диолов и диаминов, отличающихся строением катиона. Опробованы различные способы получения новых полимеров (поликонденсацией мономеров, модификацией незаряженных полимеров).

Приведены результаты применения синтезированных высокомолекулярных соединений в качестве газоразделительных мембран, CO₂ сорбентов, катодов литиевых батарей и полимерных электролитов для искусственных мышц.

Научная новизна работы состоит в получении широкого ряда новых ионных мономеров и полимеров на их основе, что представляет собой не только фундаментальный интерес, но, согласно данным по применению полученных полимеров, и **практическую значимость**. Показано, что синтезированные в данной работе полиуретаны проявляют наибольшую CO₂ сорбцию среди известных на данный момент поли(ионных жидкостей), полиимиды могут заменять дорогостоящие катоды для литиевых батарей, а также выступать в качестве твердых полимерных электролитов для искусственных мышц.

В **первой части** описаны полученные в работе мономеры: ионные диолы и диамины, содержащие различные типы катионов (морфолиниевые, пирролидиниевые, хинуклидиниевые, бензимидазолиевые и аммониевые). Учитывая тот факт, что мономеры используются в дальнейшем в реакции поликонденсации, их чистота имеет важнейшее значение. Разработанные автором методы синтеза позволяют получить мономеры как с высокими выходами, так и с высокой степенью чистоты.

Вторая часть, наибольшая по объему, посвящена синтезу полимеров. Получено 4 класса новых ионных полимеров (полиимиды, полиамиды, полиуретаны и полимочевины), а также соответствующие сополимеры. В работе использованы различные способы получения ПИЖ: поликонденсация новых ионных диаминов и диолов с соответствующими нейтральными мономерами и модификация нейтральных конденсационных полимеров. На примере синтеза полиимидов проведено сравнение различных методов получения полимеров. Показано, что наилучшие результаты достигаются при синтезе полимеров поликонденсацией ионных мономеров. Получен необычный сополимер гребнеобразного строения на основе полиимида и политриазола. Изучено влияние структуры мономеров (дихлорангидридов дикарбоновых кислот) на пленкообразующие свойства полиамидов. Для полиуретанов подробно исследовано влияние таких параметров поликонденсации на молекулярную массу полимера, как продолжительность процесса, температура, растворитель, концентрация катализатора. В оптимизированных условиях получены группы полимеров, отличающиеся как строением катиона, так и строением аниона. Показано влияние типа аниона на такие параметры полимера, как $T_{ст}$, $T_{разл}$ и пленкообразующие свойства. Описано получение новых ионных полимочевин.

В **третьей части** обсуждаются возможные применения полученных полимеров.

Проведены исследования по повышению гидролитической устойчивости полиимидов за счёт перевода полимеров в ионную форму, содержащую гидрофобные

ионы. Изучены мембраны для разделения CO_2 от азота на основе ионных сополиуретанов полиамидов и полиимидов. Во всех случаях наблюдается существенное улучшение характеристик мембран при их наполнении ионными жидкостями. Для сополиуретанов установлена зависимость между газопроницаемостью по CO_2 наполненных мембран и природой катиона ионного полимера. Показано, что мембраны на основе полиамидов обладают большей проницаемостью и селективностью по разделению CO_2/N_2 по сравнению с аналогами на основе сополиуретанов. Наиболее эффективны газоразделительные наполненные мембраны на основе полиимидов. Для них массовая доля ИЖ в ионном полимере составляет 50% против 40 и 20% для полиамидов и сополиуретанов, соответственно. Получена мембрана с рекордной проницаемостью и селективностью для данного класса соединений с $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ анионом.

Значительное внимание автором уделено изучению сорбции CO_2 ионными полиуретанами и полимочевинами. При изучении полиуретанов варьировалось строение как диизоцианата, так и природа катиона и аниона. Установлено, что сорбция CO_2 увеличивается при использовании алифатических диизоцианатов и алифатических аммониевых и хинуклидиниевых катионов. Для последнего синтезирована серия из 13 ионных полимеров, в которых менялась природа аниона. Результаты скрупулёзно выполненного комплексного исследования позволили получить полиуретан с максимальной на сегодня величиной CO_2 сорбции для мезопористых ионных полимеров.

Представляет несомненный интерес выполненное автором пионерское исследование возможности использования ионных полимеров в качестве катодных материалов для литиевых батарей. Изготовлены экспериментальные образцы аккумуляторов, проведены их циклические вольтамперометрические исследования и получены положительные результаты – образцы аккумуляторов успешно выдерживают 100 циклов заряд/разряд.

Также интересны результаты работ по созданию искусственных мышц, как первый пример твердотельных искусственных мышц на основе ионных полимеров. Автором изготовлены симметричные трёхслойные «устройства» на основе двух ионных полимеров, представляющие собой плёнки, способные изменять свои линейные размеры под действием напряжения.

Экспериментальная часть диссертационной работы полностью соответствует современному уровню развития химии высокомолекулярных соединений и адекватно отражает суть проделанной автором работы. Синтезированные соединения полностью охарактеризованы с использованием современных методов исследования. Так, полученные мономеры подробно охарактеризованы методами ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Для характеристики молекулярно-массового распределения полимеров были применены методы гель-проникающей хроматографии, динамического

светорассеяния, визкозиметрии. Термические свойства полимеров были изучены дифференциально-сканирующей калориметрией, термомеханическим и термогравиметрическим анализом.

Большое внимание Морозовой С.М. уделено доказательству строения полученных в работе соединений. Тщательно выполнено отнесение сигналов в спектрах ЯМР, представлено подробное доказательство полноты ионного обмена для всех полимеров, в том числе, для ряда полиуретанов с различными ионами (для каждого полимера приведен элементный анализ, ЯМР, КР- и ИК-спектроскопия).

Диссертация и автореферат написаны хорошим и грамотным научным языком, содержат мало опечаток и оформлены в соответствии с правилами ВАК.

Достоверность и новизна полученных результатов, а также обоснованность сформулированных автором выводов не вызывают сомнений. Работа Морозовой С.М. представляет собой целостное научное исследование, которое содержит решение задачи, имеющей существенное значение для развития химии высокомолекулярных соединений. Структура и объем диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По теме диссертации опубликовано 5 статей в зарубежных научных журналах, индексируемых в признанных международных системах цитирования. Результаты работы были доложены на значимых российских и международных научных конференциях, при этом опубликовано 10 тезисов докладов. Опубликованные статьи и представление полученных результатов на научных конференциях в полной мере раскрывают и передают содержание диссертационной работы.

Замечания по диссертационной работе. К работе С.М. Морозовой имеется несколько замечаний, не имеющих принципиального характера и не затрагивающих суть проведенного автором исследования и сделанных на его основе выводов.

- 1) опечатка, стр. 15 повтор последней строки со стр. 14.
- 2) хотелось бы более подробное объяснение использования стадии защиты гидроксигруппы при синтезе диолов **14-16**.
- 3) необходимо пояснение, почему полученные полимеры характеризуются низкими значениями $\eta_{\text{лог}}$
- 4) чем объясняется выбор длины политриазольной цепи при синтезе сополимера на основе полиимида и политриазола
- 5) Название раздела 2.3.1. «Гидрофобные покрытия» не корректно, поскольку в тексте речь идёт о модификации свойств плёнок из полиимидов, и нет никаких данных по покрытиям.

б) Стр. 106 и 107. На рис. 42 не приведены данные по газопроницаемости и селективности ненаполненных плёнок.

Заключение. Диссертационная работа Морозовой Софьи Михайловны по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, научной новизне, объему и практической значимости результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункт 9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор – Морозова Софья Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Заведующий лабораторией фотополимеризации и полимерных материалов
ведущий научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук,
доктор химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения),

Чесноков Сергей Артурович

Адрес организации:

603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

Телефон: 89200244794

E-mail: sch@iomc.ras.ru

Собственноручную подпись Чеснокова Сергея Артуровича удостоверяю:

Ученый секретарь

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева

Российской академии наук,

кандидат химических наук

К.Г. Шальнова



11. 2018