

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования

«Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)

ул. Мира, д. 19, г. Екатеринбург, 620002
тел.: 8-800-100-50-44 (звонок бесплатный);
тел.: (343) 374-38-84

e-mail: rector@urfu.ru web: www.urfu.ru

20 НОЯ 2024

№ 01.09 - 04/903

Утверждаю:

Проректор УрФУ по науке

Германенко А.В.



Отзыв

Ведущей организации на диссертационную работу Садыкова Тимура Тагировича «Физико-химические свойства новых композитов на основе полианилинов и серы, хитозана, углеродных нанотрубок», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Работа Садыкова Тимура Тагировича посвящена получению новых композитов на основе полианилинов (ПАНИ) и серы, хитозана, углеродных нанотрубок (УНТ). Полианилины являются удобными объектами для создания полупроводниковых материалов, при этом их модификация позволяет достичь улучшенных эксплуатационных свойств, а именно повышенной проводимости, стабильности, придать селективные адсорбционные характеристики, что является востребованным для создания перспективных функциональных материалов. Модификация может достигаться посредством химической функционализации каркаса ПАНИ введением различных заместителей, либо путем допирования данных полимеров различными модифицирующими добавками. Применение обоих подходов позволяют значительно расширить применимость ПАНИ, например, для создания сенсорных материалов или материалов хранения/передачи энергии или каталитических приложений, причем в случае второго подхода можно целенаправленно усиливать важные свойства ПАНИ, как устойчивость к регенерации и сорбционную емкость.

Следует отметить, что влияние модифицирующих добавок на адсорбционные свойства функциональных полимеров на данный момент недостаточно изучено, в частности, **актуальной задачей** является понимание механизмов взаимодействия адсорбатов (органических красителей, катионов тяжелых металлов и др.) с полимерными композитами в различных условиях среды.

В рамках настоящей работы диссертантом сделана попытка не только улучшить сорбционные свойства ПАНИ, но и изучить природу и механизмы адсорбции как органических (краситель метиловый оранжевый (MO)), так и неорганических веществ (ионы на основе хрома (VI)), вследствие широкой вовлеченности данных компонентов в

научных исследованиях и в промышленных процессах, а также разнообразия механизмов их взаимодействия с адсорбентами. Таким образом, работа предстает как фундаментальный, так и практический интерес.

Постулированная диссертантом **цель диссертационной работы** связана с разработкой новых композиционных материалов на основе производных ПАНИ и серы, хитозана, а также УНТ.

Для достижения цели в рамках работы предполагалось синтезировать ПАНИ и его производные, а также композиты с использованием добавок серы, хитозана и УНТ, детально изучить физико-химические свойства композитов с использованием ИК-, УФ-спектроскопии, РФА, ТГА, анализа размера частиц и элементного анализа для определения структуры и состава полученных материалов, оценить влияние различных добавок на адсорбционные свойства полученных материалов по отношению к красителю МО и ионам на основе Cr(VI), изучить природу и механизмы адсорбционного взаимодействия и, наконец, провести сравнительный анализ кинетических характеристик адсорбции и параметров изотерм адсорбции для полученного набора полимеров и композитов.

Научная новизна исследования связана с тем, что диссертантом впервые получены композиты на основе производных ПАНИ и серы, хитозана и УНТ и установлены их основные физико-химические свойства, впервые были изучены адсорбционные свойства как орто-производных ПАНИ, так и их композитов с серой, хитозаном и УНТ на предмет удаления из водных растворов красителя МО и ионов на основе хрома (VI) с установлением природы и механизмов адсорбционного взаимодействия. Также диссертантом было обнаружено, что ковалентная модификация ПАНИ объёмными заместителями в орто-положении полимерной цепи оказывает влияние на выход полимеров и композитов, а также на их физико-химические свойства и адсорбционные характеристики, тогда как допирование ПАНИ хитозаном и УНТ приводит к повышению максимальной адсорбционной ёмкости композитов.

Теоретической значимостью работы является накопление новых знаний о механизмах нековалентно модификации ПАНИ и его производных серой, хитозаном и УНТ, а также понимание влияния данных добавок на структуру и адсорбционные свойства полимерных композитов, что вносит вклад в развитие теории адсорбции и полимерной химии, расширяя представления о возможностях применения модифицированных ПАНИ в сорбционных процессах.

Практическая значимость исследования связана с получением новых, обладающих более высокими адсорбционными свойствами, композитов ПАНИ с серой, хитозаном и УТ.

Достоверность результатов исследования подтверждается представленными диссертантом подробными экспериментальными данными, полученными с использованием современных физико-химических методов анализа, а также сопоставимостью выводов с результатами, достигнутыми другими исследователями.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации, которое в свою очередь отражено в 23 публикациях, в том числе 5 статей, включая 1 статью в рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, 4 статьи в ведущих зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 2 патента Российской Федерации, а также 16 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Диссертация изложена на 184 страницах и включает 16 схем, 18 таблиц и 53 рисунка и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы, включающего 257 наименований, и приложения.

Во введении диссертантом обоснована актуальность, научная новизна и практическая значимость и заявлены цели и задачи настоящего диссертационного исследования.

В литературном обзоре (Глава 1) представлен подробный анализ современных данных по синтезу и свойствах ПАНИ и его производных модификации, в том числе модифицированных производных. Обзор изложен на 45 страницах и содержит 221 ссылку на первоисточники. Диссертантом подробно проанализированы основные подходы к получению ПАНИ и его производных, включая разработку ковалентно-функционализированных материалов, а также композитов с различными функциональными добавками в контексте улучшения адсорбционной эффективности. Особое внимание уделено анализу физико-химических характеристик этих материалов, их структурных особенностей, а также сорбционных свойств в отношении органических и неорганических соединений. По итогам литературного обзора диссертантом сформулированы ключевые выводы, обобщены результаты анализа, а также указаны перспективные направления для дальнейших исследований.

Во второй главе (экспериментальная часть) представлены методики получения полимеров на основе ПАНИ и их композитов с серой, хитозаном, углеродными нанотрубками, методы физико-химического анализа, а также методы расчета сорбционных характеристик материалов в отношении адсорбции органических и неорганических веществ. Полимеры и композиты на их основе были получены методом классической окислительной полимеризации мономеров под действием персульфата аммония. Полученные полимеры были охарактеризованы методами УФ-, ИК- Фурье-спектроскопии,

методом рентгенофазового анализа (РФА), элементным анализом. Также был осуществлен анализ размера частиц и термогравиметрические измерения. Таким образом, достоверность полученных в диссертационной работе результатов не вызывает сомнения.

В третьей главе (обсуждение результатов) представлены собственные результаты исследований диссертанта и их обсуждение. Полимеры P1-P5 были синтезированы на основе анилина, 2-метиланилина, 2-метоксианилина, 2-[1-метил-2-бутен-1-ил]анилина и 2-[циклогексен-2-ил]анилина, соответственно, действием персульфата аммония (ПСА) в растворе соляной кислоты. Очевидным является, что повышение стерического препятствия возле реакционного центра (от атома водорода до циклогексена) наблюдается снижение выхода полученных полимеров. Диссертантом также представлен предполагаемый механизм полимеризации. По аналогичным методикам диссертантом были получены композиты с серой, формирующиеся *in situ*, путем полимеризации присутствии 1, 5, 10 г. CaS₅. При этом, аналогично описанному выше, с ростом размера заместителя в анилинах диссертантом фиксировалось падение выхода целевого полимера в независимости от количества введенного CaS₅. Причем, образование серы в реакционной массе влияет не только на выход композитов, но и на профиль графика потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ). Диссертантом показано, что изменение формы профиля графика ПРЦ обусловлены инертной природой серы, а снижение скорости реакции связано с образованием серы в ходе реакции. Далее диссертантом были синтезированы композиты в присутствии 0.5, 1.0, 1.5 г. хитозана (предполагается образование водородно-связанных структур) и углеродными нанотрубками (УНТ, 1% и 5% от массы анилинового мономера). Диссертантом предполагается ковалентное связывание олигомеров/полимеров ПАНИ с УНТ посредством связи C-N.

В рамках работы диссертантом были исследованы физико-химические свойства ПАНИ и их композитов. Так, в случае ПАНИ методом УФ-спектроскопии диссертантом было доказано наличие двух характеристических максимумов поглощения при 312 нм и 626 нм, соответствующие электронным переходам: π - π^* -переходу в бензоидном фрагменте и n - π^* - в хиноидном фрагменте, что в целом соответствует литературным данным. Диссертантом было продемонстрировано, что изменение структуры ПАНИ путем введения заместителей в *орто*-положение к аминогруппе влияет на положение пиков с максимумами в области 300 нм, а также в области 600 нм, вплоть до полного исчезновения из-за нарушения сопряжения в цепи. В случае композитов диссертантом хоть и фиксировались небольшие смещения положений пиков, большинство полос поглощения в УФ-спектрах отвечало таковым для ПАНИ, что было отнесено на сохранение в пользу сохранения ключевых структурных элементов полимеров в составе композитов. Дополнительно, для данных

композитов диссертантом наблюдалось появление пиков поглощения при 430 нм и 840 нм, отвечающих переходам из $-NH^+\bullet = \pi^*$ ПАНИ

Далее структура полученных в работе ПАНИ была исследована методом ИК-спектроскопии и были определены основные полосы поглощения ключевых структурных элементов. Так, для недопированных ПАНИ диссертантом фиксировались характерные полосы поглощения в районе 1600 и 1500 cm^{-1} , соответствующие колебаниям бензоидных и хиноидных фрагментов. Валентные колебания связи группы N–H проявлялись в виде пиков поглощения в области 3413-3388 cm^{-1} . В случае производных ПАНИ фиксировались колебания связи C–H в алифатических заместителях в виде пиков в области 2868-2968 cm^{-1} . Аналогичные полосы, но с более низкой интенсивностью, наблюдались диссертантом для композитов с серой. В случае композитов с хитозаном диссертантом фиксировались как полосы характерные для хитозана, так и для ПАНИ со сдвигами в сторону более низких волновых чисел. В частности, характерная для хитозана полоса C=O амидного фрагмента $-NHCOCH_3$ при 1643 cm^{-1} претерпевала смещение в область 1602 cm^{-1} . Полосы поглощения связи C–O–C смещались с 1156 до 1135 cm^{-1} и с 1078 до 1073 cm^{-1} . Также фиксировалось исчезновение колебательной полосы аминогруппы хитозана при 1590 cm^{-1} , что, по мнению диссертанта, подтверждает взаимодействие аминогрупп с цепями ПАНИ. В случае композитов ПАНИ с УНТ диссертантом наблюдались характерные полосы ПАНИ с некоторыми изменениями. В частности, диссертантом фиксировалось смещение полосы при 1600 cm^{-1} , образуя два новых пика при 1637 и 1617 cm^{-1} . Согласно диссертанту это указывает на изменение конфигурации полимерных цепей ПАНИ в присутствии УНТ, а также на взаимодействие макромолекул ПАНИ с поверхностью УНТ.

Согласно диссертанту, данные элементного анализа недопированных ПАНИ подтверждают высокое содержание углерода и азота, характерное для этих материалов. Введение заместителей в структуру ПАНИ вызывало рост содержания углерода. Элементный анализ композитов с серой, хитозаном и УНТ указывал влияние данных добавок на их структуру и свойства: в композитах с серой наблюдалось падение содержания углерода и азота с ростом доли серы, в композитах с хитозаном наблюдалось падение содержания углерода и азота с увеличением количества хитозана, а в композитах с УНТ диссертантом фиксировалось увеличение содержания углерода с одновременным падением содержания азота.

На основании данных рентгенофазного анализа диссертантом было установлено, что для недопированных ПАНИ присутствуют характерные дифракционные пики в областях 2θ 15.6°, 20.5° и 25.5°, свидетельствующих об аморфной структуре с упорядоченностью бензоидных и хиноидных фрагментов. Для полимеров с объемными заместителями диссертантом наблюдались смещённые пики в области 12° и 19°. Для дифрактограмм серы

и её композитов диссертантом фиксировались широкие пик отражения в диапазоне 26° – 35° , что свидетельствовало об аморфной природе серы в составе композитов. В случае композитов на основе хитозана диссертантом фиксировались пики на дифрактограмме при 2θ около 10.3 и 19.8, которые приписываются гидроксильным и аминогруппам в хитозане соответственно, образующими сильные меж- и внутримолекулярные водородные связи. Также фиксировалось образование новых полос около 11.9, 18.7, 20.7, 24.9 и 26.7, свидетельствующим в пользу образования новой морфологической структуры композитов. Наконец, для композитов ПАНИ с УНТ, наряду с основными пиками, соответствующими структуре ПАНИ, диссертантом фиксировался характерный для УНТ пик при 26.2° . На основании полученных данных диссертантом сделан вывод, что в композитах сохраняется структура ПАНИ, при этом наличие объемных заместителей вызывает изменения в интенсивности и положении дифракционных пиков, характерных для исходного ПАНИ. Согласно диссертанту, это свидетельствует в пользу модификации полимерной структуры и возможное образование новой упорядоченности полимерных цепей. Факт появления в композитах, допированных серой, хитозаном и УНТ дополнительных пиков наряду с основными пиками ПАНИ диссертантом был отнесен в пользу формирования новой морфологии композитов и возможном межмолекулярном взаимодействии, что влияет на упаковку полимерных цепей и приводит к изменению физико-химических свойств.

На основании данных анализа размера частиц диссертантом было установлено, что недопированные ПАНИ в случае отсутствия заместителей или присутствия в *орто*-положении к аминогруппе заместителей малого размера (H, Me, OMe) характеризуются основным пиком распределения размеров частиц в диапазоне 10-20 мкм, что указывает на относительно узкое и однородное распределение частиц, тогда как при введении более объемных заместителей диссертантом фиксировалось более широкое распределение размеров частиц — от нескольких микрон до более чем 100 мкм, что может быть связано со структурными особенностями или условиями синтеза. В случае композитов с серой, хитозаном и УНТ, диссертантом отмечалось смещение пика распределения частиц в сторону увеличения их размеров, причем наиболее значительное увеличение наблюдалось при введении УНТ, что, по мнению диссертанта, вызвано агрегацией и образованием крупных агрегатов в структуре композита.

В рамках работы диссертантом также были определена термическая стабильность полученных полимеров ПАНИ и их композитов методом термогравиметрического анализа. В случае незамещенного ПАНИ диссертантом наблюдалось два этапа термодеструкции: первый связан с потерей влаги и допирующего агента в диапазоне 70 - 150°C , а второй связан с медленным снижением веса с 200°C и карбонизацией ПАНИ. При нагревании выше 600°C в инертной атмосфере ПАНИ диссертантом наблюдалась карбонизация с высоким

выходом углеродного продукта с содержанием азота 15 % массы. Для ПАНИ, содержащих объемные заместители на второй стадии при 150–300°C диссертантом наблюдался разрыв связи С–С между основной полимерной цепью и заместителем, на третьей стадии 300–600°C фиксировалась деструкция основной полимерной цепи. В случае допированных серой ПАНИ диссертантом фиксировалось термическое разложение чистой серы в диапазоне 170 до 320 °С. Также диссертантом наблюдалась потеря массы полимера в данном диапазоне температур, указывающая на присутствие серы в их составе. Дополнительно, согласно диссертанту, для композитов с серой наблюдается повышение общей термической стабильности.

Для изучения прикладных свойств полученных ПАНИ на заключительном этапе диссертантом были изучены адсорбционные свойства полученных композитов. В качестве модельного соединения был выбран азокраситель метилоранж (МО). Путем анализа спектров адсорбции диссертантом было доказано, что незамещенные ПАНИ, а также ПАНИ, орто-замещенные фрагментами Me и OMe, продемонстрировали высокие адсорбционные способности по отношению к МО (концентрация 20 мг/л) в водных растворах с равновесными значениями адсорбционной ёмкости 147.3, 127.2 и 185.8 мг/г. Для ПАНИ, замещенных фрагментами 2-пентена и циклогексена диссертантом фиксировалась крайне низкая адсорбционная ёмкость (0.8 и 0.15 мг/г). Данную особенность диссертант объясняет присутствием гидрофобных боковых групп, препятствующих эффективной адсорбции. Для наиболее эффективных ПАНИ диссертантом была изучена зависимость адсорбционной ёмкости от концентрации. Была показана прямая зависимость адсорбционной ёмкости от концентрации, что по мнению диссертанта связано с повышением количества молекул адсорбата в растворе, создающем более благоприятные условия для взаимодействия с активными центрами на поверхности полимера. Проведенные диссертантом расчеты кинетики и изотерм адсорбции показали, что модель псевдвторого порядка наиболее адекватно описывает процесс адсорбции для всех исследованных полимеров, а изотерма Ленгмюра лучше описывает процесс адсорбции для всех исследованных полимеров, причем OMe-замещенный полимер обладает наибольшей адсорбционной ёмкостью и наиболее сильным взаимодействием с МО.

Исследованиями влияния *pH* среды адсорбции диссертантом было показано, что адсорбционная способность ПАНИ достигает максимума при *pH* от 3 до 7, а за пределами этого диапазона наблюдалось уменьшение величины адсорбции. Диссертантом это объяснялось влиянием *pH* среды как на ПАНИ, так и на МО.

Для изучения влияния допантов на адсорбционную способность диссертантом были проведены аналогичные описанным выше эксперименты с использованием композитов ПАНИ с серой, хитозаном и УНТ. Диссертантом было установлено, что такие композиты

обладают улучшенными адсорбционными свойствами по сравнению с недопированными ПАНИ: один из композитов с серой показал максимальную адсорбционную ёмкость 357.1 мг/г, что соответствует максимальной ёмкости незамещенного ПАНИ с высоким значением коэффициента корреляции $R^2 = 0.997$ изотермы Ленгмюра, что свидетельствует о хорошем соответствии экспериментальных данных этой модели, а один из композитов с хитозаном, показал адсорбционную ёмкость 294.1 мг/г. Наибольший положительный эффект диссертантом был продемонстрирован в случае ПАНИ, допированных УНТ, максимальная адсорбционная ёмкость одного из таких композитов составляла 526.3 мг/г, что значительно выше таковой для всех полученных диссертантом ПАНИ.

Полученные диссертантом результаты однозначно свидетельствуют на то, что модификация ПАНИ хитозаном и углеродными нанотрубками, увеличивает их адсорбционную ёмкость при удалении МО из водных растворов по сравнению с исходными полимерами ПАНИ.

В развитие исследований диссертантом была исследована адсорбционная способность ПАНИ и их композитов по отношению к ионам на основе Cr(VI) на примере водных растворов бихромата калия (от 50 до 200 мг/л). В отличие от МО наибольшую эффективность адсорбции диссертантом фиксировалась для ПАНИ и составляла 242.7 мг/г, данные результатов исследования кинетики адсорбции ионов соответствовали модели псевдвторого порядка, а модель изотермы Ленгмюра наилучшим образом описывала исследуемый процесс адсорбции. При анализе композитов ПАНИ диссертантом было установлено, что композиты с серой демонстрируют пониженную адсорбционную способность в отношении ионов на основе Cr(VI), тогда композиты ПАНИ на основе хитозана демонстрировали более высокую адсорбционную способность, а композиты с УНТ показали смешанные результаты: в некоторых случаях адсорбционная ёмкость увеличивалась, а в других — снижалась. Проведенные диссертантом расчеты изотерм адсорбции показали, что модели Ленгмюра и Фрейндлиха адекватно описывают процессы адсорбции на этих материалах. Согласно диссертанту, это также указывает на то, что модифицированные полимеры обладают как гомогенными, так и гетерогенными адсорбционными поверхностями, что обеспечивает их высокую эффективность в удалении ионов Cr(VI) из растворов.

На заключительном этапе диссертантом были исследованы ренерационная способность ПАНИ при удалении МО при pH = 7. Наиболее высокая регенерационная способность даже после четвертого цикла использования была зафиксирована у метокси-замещенных полимеров и составляла 87%.

Таким образом, все цели диссертационной работы достигнуты, а поставленные задачи диссертантом были выполнены.

При прочтении автореферата и диссертационной работы возникают следующие замечания и вопросы:

По оформлению диссертации:

1. Список литературы оформлен не по ГОСТу
2. По какой-то причине в диссертации автор два раза разместил информацию о гранте РФФИ.
3. Диссертантом при нумеровании разных глав в диссертации использовался один и тот же подход, что привело к дублированию одних и тех же номеров разделов в разных главах. Более целесообразно было бы нумеровать номера разделов с привязкой к номерам глав.

По содержанию диссертации и автореферата:

4. Диссертантом использован термин «ионы шестивалентного хрома». Было бы более уместно использовать термин «ионы на основе хрома (VI)»
5. В автореферате, в заголовке таблиц 12-13, и в тексте (стр. 18), использованы обозначения «Cr (VI)» или «ионы Cr (VI)» (рисунок 17, 21), тогда как нужно было использовать обозначение «ионы на основе хрома (VI)». Аналогичные замечания касаются текста диссертации (Таблицы 15, 16, 18, стр. 33, 130, 133).
6. Аналогично, в тексте диссертации использован термин «хром (VI)», тогда как более грамотно было использовать термин «соединения хрома (VI)».
7. В тексте диссертации присутствуют опечатки: на стр. 69, 4 строка сверху; стр. 89, 10 строка снизу; стр. 126, 12 строка снизу.

Вопросы:

1. Известно, что элементарная сера способна взаимодействовать с аминами и C-нуклеофилами с образованием связей C-S и S-N. Не рассматривалась ли диссертантом возможность?
2. Для сорбционных материалов важным показателем является удельная площадь поверхности (S BET). Определялся ли такой показатель для исследованных в работе материалов?

Указанные вопросы и замечания ни коим образом не умаляют достоинств данной работы.


Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании Кафедры Органической и биомолекулярной химии ХТИ Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», протокол № 5 (91) от 14 ноября 2024 г.

Таким образом, диссертационная работа Садыкова Т.Т. «Физико-химические свойства новых композитов на основе полианилинов и серы, хитозана, углеродных

нанотрубок» полностью соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Садыков Тимур Тагирович, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Профессор Кафедры Органической и биомолекулярной химии ХТИ Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» д.х.н. по специальности 1.4.3. Органическая химия, доцент


Носова
Эмилия Владимировна


(подпись)

«20» ноября 2024 г.


Заведующей Кафедрой Органической и биомолекулярной химии ХТИ Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» д.х.н. по специальности 1.4.3. Органическая химия, профессор, член-корреспондент РАН

Русинов
Владимир Леонидович


(подпись)

«20» ноября 2024 г.

Я, Носова Эмилия Владимировна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Садыкова Тимура Тагировича, и их дальнейшую обработку.


 / Носова Э.В.

Я, Русинов Владимир Леонидович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Садыкова Тимура Тагировича, и их дальнейшую обработку.

 / Русинов В.Л.

Подписи Носовой Э.В. и Русинова В.Л. заверяю:
Ученый секретарь УрФУ, к.т.н., доцент



 / Морозова В.А.

Почтовый адрес: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ХТИ, кафедра Органической и биомолекулярной химии, тел. +7(343)3754501, email: v.l.rusinov@urfu.ru, сайт: www.urfu.ru