

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук, заместителя начальника
научно-исследовательского отделения «Функциональные материалы и технологии
синтеза» НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

Ширшина Константина Викторовича

на диссертационную работу Головачевой Анны Андреевны
на тему «Синтез и свойства ионных полимеров на основе внилимидазолия», представленную
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения

Актуальность диссертационной работы. Разработка функциональных полимерных материалов, способных сочетать различные свойства, например, сорбционные и каталитические, является одним из актуальных направлений современной полимерной химии материалов. Особый интерес в этом отношении представляют ионные полимеры, поскольку природа их активных центров может целенаправленно регулироваться изменением катионной, анионной и других функциональных составляющих. Перспективность таких материалов особенно велика для процессов улавливания и каталитической конверсии CO_2 . Вместе с тем эффективность ионных полимеров определяется не только химической природой активных центров, но и их доступностью, связанной с морфологией поверхности и удельной поверхностью материала. При этом увеличение концентрации заряженных центров часто сопровождается уменьшением удельной поверхности, что определяет необходимость поиска оптимального сочетания химического состава и характеристик поверхности.

В связи с этим установление взаимосвязи между составом, морфологией поверхности и сорбционными и каталитическими свойствами ионных полимеров представляет собой актуальную научную задачу, направленную на создание эффективных материалов для улавливания и химической переработки диоксида углерода.

Научная новизна полученных результатов заключается в систематическом исследовании синтезированных на основе 1-винилимидазолия ионных сшитых и гиперсшитых полимеров. Автором установлено влияние способа синтеза полимеров и условий синтеза на морфологию поверхности полимеров, включая удельную площадь

поверхности, объём и распределение пор по размерам. Показано, что закономерности влияния функциональных заместителей и противоионов на каталитическую активность ионных мономеров в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам сохраняются для соответствующих полимерных систем. К наиболее значимым результатам работы можно отнести установление взаимосвязи между характеристиками пористой поверхности и каталитической активностью ионных полимеров, что позволило продемонстрировать подход к получению материалов, сочетающих высокую удельную площадь поверхности и высокое содержание ионных центров.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о влиянии химического состава и строения ионных полимеров на их сорбционные и каталитические свойства.

Практическая значимость полученных Головачевой А.А. результатов определяется возможностью использования разработанных ионных полимеров в качестве сорбентов и гетерогенных катализаторов в процессах улавливания и химической конверсии CO_2 . Установленные взаимосвязи между условиями синтеза, характеристиками пористой поверхности, содержанием и доступностью ионных центров создают основу для направленного получения материалов с регулируемым соотношением «пористость – плотность активных центров». Полученные результаты представляют практический интерес для разработки функциональных полимерных материалов сорбционного и каталитического назначения.

Диссертация Головачевой А.А. состоит из введения, трех содержательных частей, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 227 ссылок. Текст диссертации изложен на 162 страницах и содержит 18 таблиц и 65 рисунков.

Во введении обоснована актуальность выбранного направления исследования, сформулированы цель и задачи работы, раскрыты её научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре рассмотрены основные классы и типы ионных полимеров, включая полиэлектролиты, иономеры и полимеризованные ионные жидкости. Проанализированы их структурные особенности, способы формирования ионных центров и характер их распределения в полимерной матрице. Дана классификация полимеризованных ионных жидкостей по архитектуре макромолекул. Обозначены общие

подходы к синтезу, включающие радикальную (со)полимеризацию, кватернизацию и алкилирование по Фриделю-Крафтсу. Также рассмотрены области применения ионных полимеров в процессах адсорбции и каталитической конверсии диоксида углерода, включая их использование в качестве сорбентов и гетерогенных катализаторов. Совокупность представленных в литературном обзоре данных и их объем показывают глубокую проработку диссертантом темы исследования.

Во второй главе рассмотрены методы синтеза ионных мономеров на основе 1-винилимидазолия, их полимеризация с получением сшитых и гиперсшитых полимеров, а также использованные физико-химические методы исследований. В своей работе автор использовал целый комплекс современных методов исследований: ЯМР-спектроскопию (на ядрах ^1H и ^{13}C), ИК-спектроскопию, газовую хроматографию, просвечивающую микроскопию, дифференциально-термический анализ и некоторые другие. Полученные в работе данные трактуются корректно и не вызывают сомнений.

В третьей главе обсуждаются результаты синтеза и характеристики ионных мономеров на основе 1-винилимидазолия, а также полученных на их основе ионных сшитых и гиперсшитых полимеров. Автором исследовано влияние мономерного состава (соотношение производных 1-винилимидазолия, дивинилбензола и винилбензилхлорида), природы заместителей (ионных и неионных) в молекуле винилимидазолия, состава растворителей и условий синтеза полимеров на морфологию пористой поверхности, включая удельную площадь поверхности, объем и распределение пор по размерам. Подробно исследованы адсорбционные и каталитические свойства сшитых и гиперсшитых полимеров в процессах с участием CO_2 . Выявлена взаимосвязь между характеристиками пористой поверхности, содержанием и доступностью ионных центров, и эффективностью их использования в процессах сорбции и каталитической конверсии CO_2 . Были также исследованы термические свойства полученных материалов.

Полученные в работе данные позволили продемонстрировать возможность конструирования ионных полимеров с регулируемым соотношением «пористость-плотность активных центров» и управления адсорбционными и каталитическими свойствами целевых продуктов.

Работа выполнена диссертантом на высоком научном уровне и представляет значительный интерес.

Вместе с тем при рассмотрении диссертации возник ряд вопросов и замечаний:

1. В разделе научная новизна диссертации автор пишет «получены и систематически охарактеризованы ионные мономеры на основе 1-винилимидазолия с различными функциональными заместителями и противоионами ...», при этом из текста работы не понятно – эти мономеры автором синтезированы впервые, новым способом? Что значит мономеры охарактеризованы систематически? То, что строение синтезированных в работе известных мономеров доказано инструментальными и химическими методами научной новизной не является.

2. Для исключения протекания радикальных реакций в процессе синтеза ионных мономеров автор использует гидрохинон. При этом никаких данных о его содержании в мономерных продуктах не приводится. Может быть наличием в системе остаточного ингибитора объясняется использование аномально высоких (от 2 до 20 %) концентраций азоинициатора на стадии сополимеризации?

3. Адсорбционные свойства синтезированных полимеров по отношению к CO_2 исследованы при одной температуре. Было бы интересно провести адсорбционные измерения при нескольких температурах, что позволило бы получить дополнительную информацию об энергетических характеристиках взаимодействия CO_2 с исследуемыми материалами.

4. При исследовании сополимеризации в тройных системах (ионный мономер, дивинилбензол и винилбензилхлорид) автор отмечает низкую активность винилбензилхлорида, но, к сожалению, никак не пытается ее изменить. При этом известно, что сополимеризация мономеров с сильно различающимися активностями приводит к значительной неоднородности микроструктуры полимеров, что в свою очередь отражается на целевых свойствах продукта.

5. Термическая стабильность синтезированных полимеров исследована в присутствии кислорода воздуха. Представляло бы интерес дополнить полученные данные результатами термического анализа в инертной атмосфере, что позволило бы более полно охарактеризовать процессы термической деструкции материалов.

Указанные замечания не снижают общих достоинств диссертационной работы Головачевой А.А. и, в целом, не влияют на общую положительную оценку рецензируемой работы. Проведенные исследования и полученные результаты отличаются как научной новизной, так и практической значимостью и имеют несомненный прикладной интерес,

который может быть использован при разработке новых функциональных полимерных материалов.

Заключение

Диссертационная работа Головачевой Анны Андреевны на тему «Синтез и свойства ионных полимеров на основе винилимидазолия» является завершённым научно-квалификационным исследованием, посвящённым синтезу ионных мономеров и полимеров на основе 1-винилимидазолия, установлению взаимосвязей между их химическим составом, характеристиками пористой поверхности и функциональными свойствами в процессах сорбции и каталитической конверсии CO_2 . Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 4 научных статьях в рецензируемых изданиях, индексируемых в РИНЦ, Web of Science и Scopus. Результаты исследования прошли апробацию и были представлены в виде устных и стендовых докладов на всероссийских и международных научных конференциях. Автореферат и опубликованные работы в достаточной степени отражают основное содержание и результаты диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Головачевой Анны Андреевны является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи выявления закономерностей влияния химической природы ионных центров и характеристик пористой структуры ионных полимеров на их сорбционные и каталитические свойства, имеющей существенное значение для развития страны, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Диссертация Головачевой Анны Андреевны на тему «Синтез и свойства ионных полимеров на основе винилимидазолия» соответствует паспорту специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения и отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Считаю, что автор диссертационной работы Головачева Анна Андреевна полностью заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (специальность 02.00.06 Высокомолекулярные соединения), заместитель начальника Научно-исследовательского отделения «Функциональные материалы и технологии синтеза» НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ.


Ширшин
Константин Викторович
«08» сентября 2026

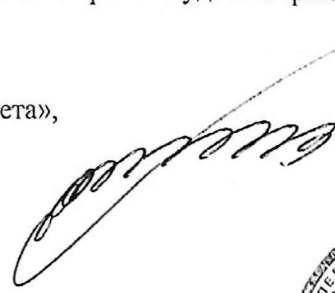
Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Адрес: 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17

Контактные данные: e-mail: shirshin_kv@viam.ru; телефон: +7 915 956 1006

Подпись Ширшина Константина Викторовича удостоверяю

Зам. председателя «Ученого совета»,
к.т.н., доцент


Свириденко
Данила Сергеевич

Вход. № 05-9148
« 21 » 09 2026 г.
подпись 