

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Головачевой Анны Андреевны
«Синтез и свойства ионных полимеров на основе винилимидазолия», представленную
на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Головачевой Анны Андреевны посвящена синтезу и исследованию ионных мономеров на основе 1-винилимидазолия и полученных на их основе ионных сшитых и гиперсшитых полимеров, а также установлению взаимосвязей между их химическим составом, морфологией поверхности, сорбционными свойствами и каталитической конверсией диоксида углерода.

Актуальность темы. Необходимость разработки эффективных методов улавливания и химической конверсии CO_2 как перспективного направления утилизации определяет интерес к функциональным полимерным материалам, способным сочетать сорбционные и каталитические свойства. В этом отношении перспективны ионные полимеры, содержащие ковалентно закреплённые ионные центры, химическая природа и содержание которых могут варьироваться в широких пределах. Вместе с тем эффективность таких материалов определяется не только природой активных центров, но и морфологией поверхности, от которых зависит их доступность для молекул CO_2 и других участников каталитического процесса. **Актуальной задачей** представляется поиск условий получения ионных полимеров, обеспечивающих оптимальное сочетание развитой пористой поверхности и высокой концентрации доступных активных центров. Именно данной проблеме, имеющей важное значение для создания полимерных сорбентов и гетерогенных катализаторов, посвящена диссертационная работа А.А. Головачевой.

Научная новизна работы определяется системным подходом исследования ионных соединений на основе 1-винилимидазолия – от мономеров с различными функциональными заместителями и противоионами до соответствующих сшитых полимерных материалов. В полученном ряду соединений автором отражено влияние химического строения ионного фрагмента и их каталитической активности в реакциях циклоприсоединения с участием диоксида углерода, и показано сохранение выявленных закономерностей после его включения в полимерную матрицу. Сопоставление СП и ГСП позволило установить роль способа получения полимера и формирующейся пористой поверхности в проявлении функциональных свойств ионных центров. Необходимо отметить, что полученные результаты расширяют представления о параметрах, определяющих сорбционные и каталитические свойства ионных полимеров на основе 1-винилимидазолия.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в установлении взаимосвязи закономерностей формирования функциональных свойств ионных полимеров от их состава и способа получения.

Практическая значимость полученных результатов не вызывает сомнений и заключается в том, что ионные полимеры могут быть применимы в качестве полимерных сорбентов и гетерогенных катализаторов для процессов с участием диоксида углерода (эффективный метод улавливания CO_2 , получение циклических карбонатов). Экспериментальные данные позволяют обоснованно выбирать состав и способ получения ионных полимеров в зависимости от предполагаемой области применения. Сравнение двух классов СП и ГСП показало, какое сочетание ионного компонента и характеристик пористой поверхности являются предпочтительными для сорбции CO_2 и каталитического циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам.

На защиту автором вынесены пять положений, отражающие основные результаты диссертационного исследования и соответствующие цели и задачам работы. Диссертационная работа изложена на 162 страницах, состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, основные результаты и их обсуждение, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (227 наименований) и приложений. Работа содержит 65 рисунков, 18 таблиц и приложения А, Б, В.

Во введении обоснован выбор направления исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены её научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор по ионным соединениям и полимерным материалам на их основе. Проведен анализ классификации ионных полимеров, выявлены сходства и различия между полимеризованными ионными жидкостями, полиэлектролитами и иономерами, как по архитектуре макромолекул, так и по структуре. Рассмотрены подходы к получению пористых ионных полимеров, преимущества каждого метода, проанализировано влияние способа получения полимера на свойства, морфологию и формирование пористой структуры, а также рассмотрены возможности их применения в процессах сорбции и каталитической конверсии CO_2 . Литературный обзор охватывает ионные полимеры различных типов с разнообразными функциональными группами, при этом особое внимание уделено полимерам имидазольного типа. В литературном обзоре использованы зарубежные публикации, охватывающие последние исследования, преимущественно за последние 5-10 лет.

Во второй главе представлены исходные вещества, объекты исследования. Описаны методы синтеза ионных мономеров, сшитых и гиперсшитых полимеров, а также описан подбор параметров синтеза ионных полимеров: концентрации инициатора, типа растворителя, состава мономерной смеси. Описаны методы исследования, используемые для изучения характеристик ионных мономеров и полимеров на их основе: ИК-, ЯМР-спектроскопия, элементный состав, ТГА-ДМА, ПЭМ. Приведены условия синтеза циклических карбонатов реакцией циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам, описаны условия адсорбции CO_2 и представлены расчёты параметров каталитических реакций. Следует отметить, что автор использовал современные методы исследования, которые взаимодополняют и обеспечивают возможность сопоставления химического состава полученных соединений, характеристик их пористой структуры и функциональных свойств.

В третьей главе представлены и обсуждены основные экспериментальные результаты работы, полученные автором. Обсуждение работы разделено на 5 частей. В первом разделе синтезированы ряд ионных мономеров на основе 1-винилимидазолия с различными функциональными заместителями (гидроксильные, аминные, карбоксильные, алкильные) и противоионами (Cl^- , Br^- , I^-), установлены особенности их строения и состава. Следует отметить, автор подробно дает причинно-следственную связь при обсуждении результатов. Полученные соединения охарактеризованы спектральными методами, элементным составом, что подтверждает строение и состав. По термогравиметрическим кривым установлено, что для всех полученных ионных мономеров термоокислительная деструкция начинается выше 240°C , что свидетельствует об их высокой термической стабильности.

Во втором и третьем разделах третьей главы исследованы сшитые (СП) и гиперсшитые полимеры (ГСП), полученные на основе ионных мономеров. Данные классы ионных материалов существенно различаются характеристиками пористой поверхности и содержанием ионных центров. Исследовано влияние состава и условий получения полимеров на удельную площадь поверхности, объём и распределение пор по размерам. Автором определены параметры, обеспечивающие баланс между умеренной величиной удельной поверхности и высоким содержанием ионного компонента путем последовательного подбора условий полимеризации. Установлено, что при соотношении ИМ:ДВБ=2:1(мол), концентрации инициатора 5% и смеси растворителей $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}=3:1$ (мас) достигается баланс свойств для получения СП ($S_{\text{вст}}$ до $100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, ИЦ до $3,9 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$). Показано, что для обеспечения более развитой поверхности при сохранении значительной концентрации ионных центров были получены и охарактеризованы ГСП. Автором были

установлены оптимальные условия синтеза для получения полимеров ГСП с более высокими значениями удельной площади поверхности ($S_{\text{вст}} 1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, ИЦ до $3,4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$). Установлено, что ГСП характеризуются преимущественно микропористой структурой.

Отдельное внимание в третьей главе (*четвертый, пятый раздел*) уделено сопоставлению химического строения ионного фрагмента и функциональных свойств полимерного материала. На примере сорбции CO_2 показана роль доступности ионных центров и пористой поверхности материала. Исследование реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам позволило проследить влияние функциональных заместителей и противоионов на каталитическую активность и сопоставить соответствующие закономерности для ионных мономеров и полимерных систем. Установлено, что СП обладает более высоким содержанием ионных центров, однако демонстрирует низкие значения ТОВ, тогда как для ГСП характерна более высокая каталитическая активность при меньшем содержании ионных центров. Сравнение СП и ГСП показывает, что высокая концентрация ионных центров сама по себе не определяет эффективность материала, а существенное значение имеет их доступность, связанная с особенностями пористой поверхности.

В заключении сформулированы основные научные и практические результаты работы, которые являются обоснованными, и соответствуют целям и задачам исследования, а также положениям, выносимым на защиту.

В качестве замечаний и пожеланий можно отметить следующее:

1. В работе исследован достаточно широкий ряд функциональных заместителей и противоионов ионных мономеров. Однако не вполне ясным остаётся ответ на вопрос о влиянии природы функционального заместителя и противоиона в ионных полимерах на их каталитическую активность в процессах конверсии диоксида углерода.

2. Нуклеофильность галогенидов сильно зависит от среды и степени ионной ассоциации, однако в работе не был рассмотрен этот фактор при установлении повышения активности в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.

3. Вывод об отсутствии выщелачивания сделан только на основании рециклирования и анализа ИК-спектров твёрдого катализатора, без проведения соответствующего анализа жидкой фазы.

4. Учитывая тот факт, что получение гиперсшитых полимеров осуществляется путём использования реакции Фриделя-Крафтса с участием хлорметильных групп, важным является оценить степень её завершенности и сопоставить с изменением характеристик пористой структуры получаемых полимеров.

5. В диссертационной работе встречаются опечатки, например, на стр. 15, 17, 31, 54 и стр. 90 (вместо ссылок на таблицы приводились ссылки на рисунки).

Перечисленные замечания не являются принципиальными и не снижают общую высокую оценку работы, и носят преимущественно дискуссионный характер.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, сформулированных в работе, не вызывают сомнений. Научная обоснованность и достоверность результатов исследования обеспечивается большой статистикой по количеству экспериментов. Полученные результаты и сформулированные на их основе выводы подтверждаются использованием комплекса современных, взаимодополняющих физико-химических, инструментальных методов исследования, и соответствуют общепринятым закономерностям современной химии высокомолекулярных соединений. В работе состав синтезированных соединений был подтвержден такими современными методами анализа как ЯМР-, ИК-спектроскопией, элементным составом, свойства синтезированных соединений изучены с применением низкотемпературной адсорбцией азота, ПЭМ, ТГА-ДТА.

Работа получила достаточную апробацию, материалы обсуждались на всероссийских и международных конференциях. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, представленных в РИНЦ и международных базах данных Web of Science и Scopus, и 10 тезисов докладов и материалов конференции. Опубликованные работы соответствуют тематике диссертации и отражают её основные научные результаты.

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК, предъявляемые к кандидатским диссертациям (ГОСТ Р 7.0.11-2011). Материал диссертации изложен последовательно и логично. Автореферат отражает содержание диссертации достаточно подробно. Содержание диссертации соответствует п.9 паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения: 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.

Диссертационная работа Головачевой Анны Андреевны «Синтез и свойства ионных полимеров на основе винилимидазолия» представляет собой оригинальное, завершённое научное исследование, в рамках которого получены новые научные результаты в области синтеза и исследования ионных полимерных материалов на основе 1-винилимидазолия. Работа характеризуется значительным объёмом экспериментального материала, использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, а

сформулированные выводы обоснованы представленными экспериментальными данными. Хочется отдельно отметить предоставленную информацию в виде Приложений, что позволило структурировать основной материал. Соискателем выполнена большая по объёму и цельная исследовательская работа.

В результате выполненных автором исследований решена важная **научная и практическая задача**: установление закономерностей формирования структуры и функциональных свойств ионных полимеров, выявление взаимосвязей между их химическим составом, структурными, адсорбционными и каталитическими свойствами в процессе конверсии диоксида углерода, имеющая существенное значение для отечественной промышленности и отрасли знаний, связанной с разработкой полимерных материалов со специальными свойствами.

На основании вышеизложенного можно заключить, что по своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, степени достоверности и обоснованности выводов диссертационная работа «Синтез и свойства ионных полимеров на основе винилимидазолия» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу в области высокомолекулярных соединений. Работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п.9 «Положения о присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842 (в действующей редакции). Автор диссертационной работы Головачева Анна Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент,
кандидат химических наук,
специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения
эксперт направления Пластики. Спецпластики
ПАО «Казаньоргсинтез»

Этот документ подписан электронно	
ФИО	Новоселова Анна Васильевна
Должность	
Номер сертификата	3F97C67CB11555F88F47 D4A8C221207F60512027
Дата действия подписи	28.10.2025 - 28.10.2026
Организация	


Зульфия Зуфаровна Файзулина
10 сентября 2026 г.

Адрес организации:
420051, г. Казань, ул. Беломорская, д.101
тел. +7(843)512-34-56, +7-962-575-75-14
e-mail: faizulinazz@kos.sibur.ru

Вход. № 05-9150
«21» 09 2026 г.
подп. 