

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Грибковой Оксаны Леонидовны «Комплексы электропроводящих полимеров с макромолекулярными матрицами как основа многофункциональных материалов с управляемыми свойствами», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия

1. Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа Грибковой Оксаны Леонидовны посвящена актуальной проблеме современной физической химии, химии высокомолекулярных соединений и функциональных материалов — установлению закономерностей формирования структуры и физико-химических свойств электропроводящих полимеров при их синтезе в присутствии водорастворимых макромолекулярных матриц с функциональными и ионогенными группами.

В качестве основных объектов исследования автор рассматривает три широко применяемых электропроводящих полимера — полианилин (ПАНИ), поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ) и полипиррол (ППи), а в качестве модифицирующих компонентов — полимерные электролиты различного химического строения, жесткости и молекулярной массы, их смеси, а также фталоцианинаты металлов и 2D наноструктуры. Такой выбор объектов позволяет рассматривать поставленную проблему не как исследование отдельных частных композиций, а как попытку выявления общих физико-химических закономерностей.

Основная идея работы состоит в развитии представления о **темплатном эффекте макромолекулярных матриц**, содержащих локально-упорядоченные функциональные группы. Согласно сформулированной автором концепции, предварительная ассоциация мономеров с фрагментами макромолекулярной матрицы изменяет локальную концентрацию и пространственную ориентацию мономеров и заряд-компенсирующих групп, вследствие чего изменяются кинетика синтеза, структура, электронные свойства и морфология формирующегося электропроводящего полимера. Эта концепция сформулирована в диссертации как центральный научный результат.

Работа имеет выраженный комплексный характер. В ней последовательно исследованы химический и электрохимический синтез полимеров, электронная структура, спектроэлектрохимические характеристики, морфология, электропроводность, подвижность носителей заряда, работа выхода, а также функциональные свойства получаемых материалов. В дальнейшем установленные закономерности использованы для создания материалов для проводящих покрытий, сенсоров, электрохромных устройств, органических и перовскитных солнечных элементов, органических светоизлучающих диодов и других применений. Структура диссертации логично отражает эту последовательность.

2. Краткий обзор содержания диссертации по частям

Часть I. Постановка проблемы, литературный обзор и экспериментальная методология

В первой части работы, включающей введение, Главу 1 и Главу 2, сформулированы научная проблема, цель и задачи исследования, рассмотрено современное состояние исследований электропроводящих полимеров и приведены основные экспериментальные подходы.

В Главе 1 дан достаточно подробный обзор электропроводящих полимеров, прежде всего полианилина, ПЭДОТ и полипиррола. Рассмотрены химические и электрохимические методы их синтеза, особенности допирования, окислительно-восстановительных превращений и спектроэлектрохимического поведения. Отдельное внимание уделено использованию макромолекулярных матриц и полиэлектролитов при формировании комплексов с электропроводящими полимерами.

Следует отметить, что литературный обзор не ограничивается перечислением известных материалов. Автор выделяет нерешенную проблему: несмотря на значительное число публикаций, влияние химической структуры макромолекулярной матрицы на синтез, структуру и свойства электропроводящего полимера исследовано недостаточно систематически. В частности, подчёркивается значение гибкости цепи, пространственного расположения функциональных групп, молекулярной массы и формы полиэлектролита. Именно из этого анализа вытекает основная научная гипотеза диссертации.

Глава 2 содержит экспериментальную часть. Описаны исходные вещества, процедуры электрохимического и химического синтеза ПАНИ, ПЭДОТ и ППИ, методы получения слоев комплексов и широкий набор методов их исследования. В частности, применялись спектроскопические, электрохимические, микроскопические методы, методы исследования дырочного транспорта и инъекции, фотоэлектрических, сенсорных и электрохромных свойств.

Таким образом, первая часть создает необходимую методологическую основу для последующего систематического сопоставления различных макромолекулярных матриц.

Часть II. Электрохимический и химический синтез комплексов электропроводящих полимеров

Вторая часть работы представлена Главами 3 и 4. В Главе 3 исследовано влияние структуры полиэлектролитов на электрохимическую полимеризацию анилина, 3,4-этилендиокситиофена и пиррола. Исследованы полиэлектролиты различной гибкости, молекулярной массы, формы и структуры, а также смеси полиэлектролитов. Отдельно рассмотрен эффект отсутствия фонового низкомолекулярного электролита, который может существенно изменять конформационное состояние полиэлектролита в растворе.

Полученные результаты показывают, что полимерные сульфокислотные электролиты действительно способны выполнять функцию темплатов. Для ПАНИ существенную роль играют степень протонирования анилина и локальная концентрация мономера, зависящая от структуры и молекулярной массы поликислоты. Особенно интересен результат *insitu* атомно-силовой микроскопии, позволивший связать гибкость поликислоты с формой зародышей твердой фазы ПАНИ и последующей морфологией пленки.

Для ПЭДОТ и полипиррола автор показывает роль ассоциации мономеров с гидрофобными участками полиэлектролита и эффективности компенсации положительного заряда сульфокислотными группами. При использовании жесткоцепных поликислот наблюдается существенное изменение электронного состояния полимеров: вместо преимущественно биполярного состояния формируются структуры с более высокой степенью локализации заряда, соответствующие полярному состоянию.

Глава 4 переносит эту концепцию на химическую окислительную полимеризацию. Особенно ценным представляется непосредственное сравнение химического и электрохимического синтеза в присутствии одних и тех же макромолекулярных матриц. Показано, что поликислоты являются темплатами также при химической полимеризации, однако влияние структуры матрицы зависит от механизма синтеза. Например, для жесткоцепной тере-ПАСК химическая полимеризация протекает существенно медленнее, тогда как при электрохимической полимеризации наблюдается обратная тенденция. Автор связывает это различие с различиями между объемным химическим процессом и процессом, локализованным у поверхности электрода.

Особенно существенно, что при химическом синтезе ПАНИ в присутствии полимерных кислот преимущественно не формируются феназиноподобные структуры, характерные для ряда условий обычного синтеза. Это рассматривается как дополнительное подтверждение темплатного влияния поликислот.

Часть III. Установление взаимосвязи «структура — электронные свойства — морфология»

Центральное место в этой части занимает Глава 5, посвященная физико-химическим свойствам комплексов электропроводящих полимеров с полиэлектролитами.

Автор последовательно исследует электронную структуру слоев, их спектроэлектрохимические характеристики в УФ-, видимой и ближней ИК-областях, спектры комбинационного рассеяния, электрохимические свойства, данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и морфологию.

Такой комплекс методов является одним из сильных аспектов диссертации. В частности, спектральные данные позволяют связать химическую структуру макромолекулярной матрицы с характером локализации зарядов. Для ПЭДОТ в присутствии гибкоцепных полиэлектролитов наблюдается спектральная картина, соответствующая высокопроводящей биполярной форме, тогда как жесткоцепные поликислоты приводят к преимущественному формированию поляронного состояния.

При этом для ПАНИ обнаружена противоположная зависимость: уменьшение гибкости поликислоты сопровождается увеличением поглощения в БИК-области, что автор связывает с увеличением степени делокализации зарядов. Для ПЭДОТ

и ППи, напротив, жесткоцепные поликислоты приводят к снижению БИК-поглощения и большей локализации зарядов. Данное различие существенно, поскольку демонстрирует, что темплатный эффект нельзя свести к универсальному простому увеличению или уменьшению степени допирования: его проявление определяется природой самого электропроводящего полимера.

В целом Глава 5 выполняет важную функцию — она связывает результаты исследований кинетики синтеза, спектроскопии и морфологии с общей физико-химической моделью действия макромолекулярных матриц.

Часть IV. Наноккомпозиты ПАНИ с 2D наноструктурами

Глава 6 посвящена созданию наноккомпозитов на основе вододиспергируемых комплексов ПАНИ и 2D наноструктур — восстановленного и частично окисленного графена, MoS_2 и WS_2 .

Исследованы дисперсионные характеристики наноструктур, их распределение в полимерной матрице, структура получаемых слоев, электропроводность, подвижность носителей заряда и нанорельеф работы выхода. Средние размеры исследованных структур составляли порядка 100 нм для графеновых структур, 20–50 нм для MoS_2 и 15–20 нм для WS_2 ; при этом для восстановленного графена наблюдалась склонность к агрегации.

Показано, что введение 2D структур может существенно изменить электрофизические свойства комплекса. В частности, введение WS_2 увеличивало проводимость комплекса ПАНИ-ПАМПСК примерно в 8 раз, а MoS_2 — вплоть до 10 раз при определенной концентрации. Автор связывает этот эффект с формированием дополнительных путей переноса заряда между макромолекулами ПАНИ.

Интересен также результат, согласно которому изменение содержания MoS_2 и WS_2 позволяет управлять типом основных носителей заряда, создавая предпосылки для получения материалов с монополярной или амбиполярной проводимостью.

Часть V. Фталоцианинаты металлов как макромолекулярные/супрамолекулярные матрицы

Глава 7 посвящена электросинтезу комплексов ПЭДОТ и полипиррола с фталоцианинатами металлов. Исследованы водные растворы фталоцианинатов,

особенности электрополимеризации ЭДОТ в их присутствии, физико-химические свойства получаемых пленок, а также комплексы полипиррола с фталоцианином цинка.

Особую научную ценность имеет расширение концепции темплатного эффекта за пределы собственно полимерных электролитов. Показано, что фталоцианинаты цинка и меди, содержащие локально-упорядоченные ионогенные группы, способны оказывать на электрополимеризацию ЭДОТ эффект, аналогичный действию жесткоцепных поликислот. Тем самым автор показывает, что определяющим фактором может быть не столько полимерная природа матрицы сама по себе, сколько наличие пространственно организованных функциональных групп, способных концентрировать и ориентировать мономеры и компенсировать возникающий заряд.

Часть VI. Функциональные применения разработанных материалов

В Главе 8 продемонстрирована практическая сторона предложенного подхода. Рассмотрены проводящие «чернила», солнечные элементы, органические светоизлучающие диоды, фотодиоды, оптические сенсоры аммиака, электрохромные устройства и биомедицинские применения.

Разработаны вододиспергируемые композиции ПАНИ-поликислота, а также нанокомпозиты с графеном, MoS_2 и WS_2 , которые предлагаются в качестве материалов для прозрачных проводящих покрытий. Показана возможность применения комплексов ПЭДОТ и ПАНИ в органических и перовскитных солнечных элементах и органических светодиодах. Для комплексов с фталоцианинатами получены фотопроводящие слои, сочетающие проводимость ЭПП с фоточувствительностью фталоцианинатов металлов.

Отдельно следует отметить сенсорное направление. Полученные слои способны детектировать аммиак в воздухе при концентрациях, соответствующих ПДК рабочей зоны и ниже. Кроме того, показана возможность управления электрохромными характеристиками посредством изменения структуры допирующего макромолекулярного аниона.

3. Научная новизна и значимость работы

Главным научным результатом диссертации следует считать разработку и экспериментальное обоснование концепции темплатного эффекта

макромолекулярных матриц с локально-упорядоченными функциональными группами.

Принципиально важным является то, что автор рассматривает макромолекулярную матрицу не как пассивный противоион или инертную диспергирующую добавку, а как активный физико-химический компонент, способный определять локальную организацию мономеров и формирование структуры полимера. В этом отношении диссертация выходит за рамки традиционного исследования зависимости свойств ЭПП от типа допанта.

Автор устанавливает связь между несколькими уровнями организации:

химическая структура матрицы → конформационное состояние матрицы → локальная организация мономеров → кинетика полимеризации → электронная структура полимера → морфология слоя → макроскопические электрофизические и функциональные свойства.

Именно эта последовательность делает работу концептуально целостной.

Заслуживает положительной оценки и то, что концепция проверена на трех различных электропроводящих полимерах, а также при двух принципиально различных способах синтеза — электрохимическом и химическом. В итоговых выводах диссертации прямо сформулировано, что разработанный подход позволяет целенаправленно изменять электронную и химическую структуру, физико-химические свойства и морфологию слоев ЭПП.

Существенным достоинством является и использование *insitu* АСМ, спектроскопии, комбинационного рассеяния, РФЭС и измерений электрофизических параметров. Это позволяет рассматривать полученные зависимости не только на феноменологическом уровне, но и связывать их с изменениями структуры материала.

4. Практическая значимость

Практическая значимость диссертации определяется возможностью использовать выявленные закономерности для направленного конструирования функциональных полимерных материалов.

Особенно перспективным представляется принцип, согласно которому требуемые свойства материала можно получать не только путем поиска нового электропроводящего полимера, но и путем рационального выбора

макромолекулярной матрицы, ее гибкости, молекулярной массы, пространственного расположения функциональных групп и степени взаимодействия с полимером.

Такой подход потенциально позволяет проводить целенаправленную оптимизацию материалов для конкретного применения. В диссертации он продемонстрирован на целом ряде устройств и функциональных слоев: проводящих покрытий, сенсоров аммиака, солнечных элементов, OLED, фотопроводящих и электрохромных структур.

Отдельного внимания заслуживает возможность создания вододиспергируемых материалов и проводящих «чернил», поскольку это открывает возможности нанесения функциональных слоев методами пульверизации и струйной печати. Тем самым результаты имеют значение не только для фундаментальной физической химии полимеров, но и для технологии функциональной печатной электроники.

5. Обоснованность и достоверность результатов

Достоверность основных результатов определяется прежде всего широким набором использованных взаимодополняющих методов исследования и значительным объемом экспериментального материала.

В работе систематически сопоставляются разные типы полиэлектролитов, их кислотные и солевые формы, различная гибкость цепей, молекулярная масса и состав смесей. Такое варьирование параметров является важным условием для доказательства причинно-следственных связей.

Дополнительным аргументом в пользу достоверности является хорошая внутренняя согласованность результатов различных методов. Так, данные о кинетике электрополимеризации сопоставляются со спектроскопическими характеристиками и морфологическими исследованиями; изменения проводимости сопоставляются с данными о распределении 2D наноструктур и их влиянии на пути переноса заряда.

Результаты работы прошли широкую апробацию. В диссертации указано участие автора в многочисленных российских и международных конференциях, включая конференции по электрохимии, полимерам, нанотехнологиям и органической оптоэлектронике. Основное содержание работы опубликовано в 51 статье в

журналах, рекомендованных ВАК РФ, и зарубежных рецензируемых журналах, а также в 64 тезисах докладов.

6. Замечания и вопросы по диссертационной работе

При высокой общей оценке диссертации ряд положений, на мой взгляд, заслуживает обсуждения.

1. Соотношение терминов «темплатный эффект» и «допирование». В диссертации убедительно показано, что макромолекулярная матрица выполняет более сложную функцию, чем обычный противоион. Вместе с тем в ряде мест остается достаточно тесная связь между темплатным действием и изменением степени допирования. Было бы полезно более строго разграничить вклад предварительной ассоциации мономеров, собственно процесса допирования и влияния морфологии на транспорт заряда.

2. Механизм действия жесткоцепных поликислот. Получены интересные и в определенной степени неожиданные результаты, показывающие противоположное влияние жесткости матрицы на ПАНИ, с одной стороны, и ПЭДОТ/ППи — с другой. Представляется целесообразным более детально количественно разделить влияние конформации матрицы, локальной концентрации мономера и межцепочечного взаимодействия уже сформированного полимера.

3. Количественное описание структуры матриц. Понятие локальной упорядоченности функциональных групп является центральным для диссертации. В этой связи было бы интересно получить более непосредственную количественную характеристику корреляционной длины или пространственной плотности функциональных групп, которая затем могла бы быть сопоставлена с параметрами полимеризации.

4. Различие между объемным химическим и поверхностным электрохимическим синтезом. Предложенное автором объяснение противоположного влияния жесткоцепной тере-ПАСК на скорость химической и электрохимической полимеризации представляется вполне правдоподобным. Вместе с тем оно в значительной степени носит интерпретационный характер. Дополнительные исследования диффузии мономеров и локальной вязкости реакционной среды позволили бы сделать это положение более строгим.

5. Функциональные применения. В Главе 8 показано большое число потенциальных применений разработанных материалов. При этом для части устройств акцент сделан на демонстрации принципиальной возможности применения. Было бы полезно более подробно сопоставить достигнутые характеристики с современными конкурентными материалами и определить, в каких именно приложениях предложенный подход дает наиболее существенное преимущество.

Указанные замечания не снижают общей научной ценности работы и преимущественно относятся к направлениям дальнейшего развития предложенной концепции.

6. Общая оценка диссертации

Диссертация Грибковой Оксаны Леонидовны представляет собой законченное фундаментальное исследование в области физической химии электропроводящих полимеров и полимерных комплексов.

К достоинствам работы следует отнести:

- четко сформулированную научную проблему;
- систематический подход к варьированию структуры макромолекулярных матриц;
- исследование одновременно химического и электрохимического синтеза;
- изучение трех различных электропроводящих полимеров;
- использование комплекса современных физико-химических методов;
- установление взаимосвязи между структурой макромолекулярной матрицы, кинетикой синтеза, электронной структурой, морфологией и электрофизическими свойствами;
- экспериментальное обоснование концепции темплатного эффекта;
- расширение данной концепции на фталоцианинаты металлов;
- разработку нанокомпозитов с 2D наноструктурами;
- демонстрацию широкого спектра практических применений.

Особенно важным представляется системный характер результатов. В итоговых выводах автор не ограничивается отдельными частными наблюдениями, а формулирует обобщенную концепцию и показывает возможность ее использования для направленного создания материалов с заданными свойствами. В частности, итоговая формулировка работы связывает темплатный эффект с предварительной ассоциацией мономеров с макромолекулярными матрицами за счет ионных и гидрофобных взаимодействий.

Работа также демонстрирует, что предложенный подход имеет более широкую область применимости, чем первоначальная задача получения вододиспергируемых проводящих полимеров. Изменяя структуру матрицы, можно управлять не только растворимостью и технологичностью материала, но также характером зарядового транспорта, оптическими свойствами, электрохромизмом и сенсорным откликом.

Таким образом, диссертация имеет как фундаментальное, так и прикладное значение.

7. Заключение

Диссертационная работа Грибковой Оксаны Леонидовны **«Комплексы электропроводящих полимеров с макромолекулярными матрицами как основа многофункциональных материалов с управляемыми свойствами»** является самостоятельным, завершенным и научно значимым исследованием.

Автором решена крупная научная проблема, связанная с установлением закономерностей влияния химической структуры, конформационных характеристик и пространственной организации макромолекулярных матриц на процессы синтеза, структуру и свойства электропроводящих полимеров. Сформулирована и экспериментально обоснована концепция темплатного эффекта макромолекулярных матриц, показана возможность ее применения к различным электропроводящим полимерам и различным способам синтеза.

Полученные результаты отличаются научной новизной, внутренней логической связностью и практической значимостью. Представленный в диссертации объем экспериментального материала, широта использованных методов исследования и публикационная активность автора свидетельствуют о значительном вкладе соискателя в развитие физической химии электропроводящих полимеров. Личный вклад автора включает формулировку научных проблем, выбор направлений

исследования, разработку методик, непосредственное участие в большинстве экспериментов, обработку и обсуждение результатов.

По совокупности содержания, научной новизны, достоверности и значимости полученных результатов диссертационная работа Грибковой Оксаны Леонидовны соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней (пп. 9-14), утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), предъявляемым к докторским диссертациям, и паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, а ее автор, **Грибкова Оксана Леонидовна**, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ФГБУН Института элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН



Годовский Дмитрий Юльевич

Контактная информация:

119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

Телефон: 8(499)1357910

e-mail: godovsky@polly.phys.msu.ru

ПОДПИСЬ ЗАБЕРЯЮ

20 сентября 2026 г.

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИНЭОС РАН
К.Х.Н. Гулакова Е.Н.

