

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Дюжиковой Юлии Станиславовны «Синтез и исследование новых звездообразных полидиметилсилоксанов со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми ядрами в качестве разветвляющих центров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 - "Высокомолекулярные соединения (химические науки)"

Актуальность темы исследований

Синтез и исследование свойств звездообразных полимеров в настоящее время являются одними из активно развивающихся направлений полимерной химии. Интерес к данным полимерам прежде всего обусловлен дуализмом их природы и необычными реологическими свойствами. Такие полимеры представляют интерес в качестве поверхностно-активных веществ, смазок, присадок и др. Очевидно, что свойства звездообразных полимеров определяются их структурой – центром ветвления, числом и длиной лучей, а также природой мономеров, образующих полимерные лучи. К настоящему времени в литературе описано довольно большое количество примеров синтеза звездообразных полимеров различной природы и исследования их свойств. Однако звездообразные полимеры, в которых все составные части на основе силоксанов, являющихся основой многих полимерных материалов, остаются малоизученными объектами. Такие полимерные системы могут обладать тепло- и морозостойкостью, биоинертностью. Направленная разработка силоксановых звездообразных полимеров с заданными характеристиками невозможна без понимания взаимосвязей между природой/строением полимера и его свойствами. Основное направление диссертационного исследования Дюжиковой Ю.С. посвящено разработке подходов к синтезу и исследованию свойств силоксановых звездообразных полимеров с различной природой ядра, количеством и длиной лучей. Поэтому актуальность темы рассматриваемой диссертации не вызывает сомнений.

Научная новизна исследования

Силоксановые звездообразные полимеры представляют существенный интерес как для фундаментальных исследований, так и для практических

применений. Однако для систематического исследования их свойств необходим ряд полимеров с закономерно-изменяемым строением как разветвляющего центра, так и различной длиной, и количеством лучей. Ключевым моментом, определяющим доступность требуемых силоксановых звездообразных полимеров, является разработка единой синтетической схемы синтеза.

В диссертации Дюжикова Ю.С. реализовала эффективную стратегию синтеза силоксановых звездообразных полимеров. Благодаря данной стратегии получена широкая серия соответствующих звездообразных полимеров, различающихся природой ядра, числом и длиной лучей. Так, например, разработана единая схема синтеза звездообразных полидиметилсилоксановых полимеров со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми ядрами. В работе варьировался размер ядра и природа заместителей у атомов кремния в разветвляющем центре. Для этого было получено более шести разветвляющих силоксановых центров, содержащих от четырех до двенадцати реакционных Si-H фрагментов. Четыре таких центра синтезированы впервые. Далее, на втором этапе работы, диссертант синтезировал монофункциональные полидиметилсилоксановые лучи с концевыми винильными группами. При этом получена группа лучей с различной длиной (ПДМС-15, ПДМС-21, ПДМС-48, ПДМС-123). На следующем этапе Дюжикова Ю.С. осуществила сборку лучей и ядра по методу "grafting-onto" с использованием хорошо зарекомендовавшей себя реакции гидросилилирования алкенов в присутствии катализатора Карстеда. В результате получено более 12 звездообразных полимеров. Необходимо отметить, что полимеры синтезированы с высокими выходами и все они (звездообразные полимеры и лучи) имеют очень узкое молекулярно-массовое распределение. Чистота и строение продуктов надёжно охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа.

Не менее важным и значительным является второй раздел диссертационного исследования, который посвящен исследованию свойств синтезированных звездообразных полимеров. Исследование термических свойств позволило установить, что термическая и термоокислительная стабильность звездообразных полимеров сопоставима с линейными аналогами той же молекулярной массы. Показано, что для всех полимеров (кроме образцов с длиной луча $n = 123$) наблюдается подавление процесса кристаллизации, т.е. введение циклических фрагментов существенно эффективнее подавляет кристаллизацию, чем введение сополимерных звеньев в ПМДС. Кроме того, в работе изучены реологические свойства полученных звездообразных полимеров как в растворе, так и в расплаве. Установлено, что исследуемые звездообразные полимеры представляют собой

Ньютоновские жидкости. Большим преимуществом является рассмотрение диссертантом возможности практического применения разрабатываемых звездообразных полимеров в реальных секторах экономики. На основании литературного обзора и полученных экспериментальных данных, автор предлагает наиболее перспективные для практического применения следующие области: демпфирующие жидкости и смазочные материалы с широким температурным интервалом эксплуатации.

Таким образом, представленная работа является комплексным исследованием, направленным как на фундаментальное изучение взаимосвязи «структура-свойства» и развитие синтетических методов в кремнийорганической и полимерной химии, так и на разработку новых высокомаржинальных полимерных продуктов. Диссертационная работа выполнена в тренде развития химии высокомолекулярных соединений, а также тенденций современной кремнийорганической химии.

Практическая ценность работы заключается в разработке эффективного и универсального метода синтеза звездообразных полидиметилсилоксановых полимеров со стереорегулярными органоциклосилсесквиоксанами, получении экспериментальных данных о реологических и термических свойствах синтезированных полимеров, а также установлении новых взаимосвязей структура-свойства. Полученные результаты позволят подходить более направленно к дизайну/разработке звездообразных полимеров с заданными свойствами. Материал диссертации будет представлять большой интерес для специалистов в области органической и кремнийорганической химии, полимерной химии, материаловедения и может стать наглядным материалом для соответствующих курсов в образовательных процессах в различных высших химических учебных заведениях.

Оценка содержания и структуры диссертации

Структура диссертации является классической. Диссертация изложена на 168 страницах машинописного текста и состоит из общей характеристики диссертационного исследования (введение), литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (174 ссылки). Материал включает 7 таблиц и 92 рисунка.

Во **введении** описана актуальность темы, цели работы, а также научная новизна и практическая значимость. Целями исследования поставлены: синтез и исследование свойств новых звездообразных полидиметилсилоксанов со стереорегулярными циклическими силсесквиоксанными ядрами в качестве разветвляющих центров. При выборе процессов и объектов исследования учитывались следующие основные факторы: 1. Селективность и высокие конверсии в реакции гидросилилирования алкенов; 2. преимущества метода “grafting-onto” для сборки звездообразных полимеров.

Во **второй части** (литературный обзор) рассмотрены примеры синтеза и сборки звездообразных полимеров, оценены преимущества и недостатки каждого метода сборки, а также примеры синтеза звездообразных полимеров, содержащих силоксановый центр ветвления. Обзор, написанный ясным хорошим языком, дает полное представление об имеющейся в настоящее время информации по перечисленным проблемам.

Третья глава представляет собой экспериментальную часть, в которой приведены методики синтеза соединений, данные их анализа физико-химическими методами и другие экспериментальные данные.

Четвёртая часть посвящена описанию результатов диссертационной работы. В этом разделе представлены результаты по получению разветвляющих органоциклосилсесквиоксанных центров и монофункциональных полидиметилсилоксановых лучей, разработке метода синтеза звездообразных полидиметилсилоксановых полимеров, их выделению и очистке, исследованию термических и реологических свойств полученных в работе звездообразных полимеров, а также оценке перспектив практического применения звездообразных полидиметилсилоксанов.

Содержательная часть диссертации завершается выводами.

Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научных изданиях. Основное содержание работ отражено в авторских публикациях. По материалам диссертации опубликовано 5 научных работ в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства образования и науки РФ, 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Опубликованные работы и автореферат диссертации в полной мере отражают содержание и выводы диссертационной работы. Выводы диссертации обоснованы соответствующим экспериментальным материалом и не вызывают сомнений.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания и пожелания**:

1. Рисунок 47, стр. 94. Сигналы в спектре ^1H ЯМР при 3.0 и 3.4 м.д. к каким группам/продукту могут быть отнесены?
2. В случае изомеризации *цис*-тетра(фенил(диметилсилокси))циклотетрасилоксана автор остановил реакцию изомеризации через 4 часа после выравнивания сигналов Si-H продуктов в спектре ^1H -ЯМР. Однако априорно нельзя сделать вывод, что выравнивание сигналов является окончанием реакцией. Будет ли изменяться распределение продуктов при дальнейшем проведении реакции (больше 4 часов)?
3. Диссертант оценил молекулярные массы синтезированных полимеров классическими общедоступными методами. Интересно было бы определить истинные молекулярные массы полимеров с помощью масс-спектрометрии (MALDI-TOF).
4. Возможно ли изготовить пленки из полученных звездообразных полимеров (может быть сшивая) и оценить их механические характеристики?
5. Диссертант сделал очень важные заключения в каждом основном подразделе диссертации, отражающие выводы и перспективы. Из разработанных автором кремнийорганических звездообразных полимеров какие структуры автору представляются наиболее перспективными с точки зрения применения как смазочных материалов и демпфирующих жидкостей?

Приведенные замечания не снижают ценности и значимости диссертационного исследования и не влияют на общее положительное впечатление от работы. По объему представленного материала, уровню обсуждения, подходам к исследованию, диссертация отвечает всем квалификационным требованиям.

Заключение

Диссертационная работа Дюжиковой Ю.С. «Синтез и исследование новых звездообразных полидиметилсилоксанов со стереорегулярными циклическими силесквioxановыми ядрами в качестве разветвляющих центров» является законченной научно-квалификационной работой. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения. Диссертационная работа по новизне, научной и практической значимости полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением

Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (в действующей редакции), а автор работы, Дюжикова Юлия Станиславовна, безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7.

Доктор химических наук, заведующий лабораторией кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

Бермешев Максим Владимирович

«20» мая 2022 г.

Адрес: 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 29, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН.

Тел.: 8(495)647-59-27 доб. 3-79.

e-mail: bmv@ips.ac.ru

Подпись доктора химических наук, заведующего лабораторией Максима Владимировича Бермешева заверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, доцент

Ю.В. Костина

