

Отзыв официального оппонента на диссертационную работу

Дюжиковой Юлии Станиславовны

«Синтез и исследование новых звездообразных полидиметилсилоксанов со стереорегулярными циклическими силсеквиоксановыми ядрами в качестве разветвляющих центров»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.7 – высокомолекулярные соединения (химические науки).

В настоящее время разветвленные полидиметилсилоксаны (ПДМС) нашли широкое применение в промышленности, например, в качестве охлаждающих и демпфирующих жидкостей, как дисперсионные среды, а также в составе низкотемпературных масел и смазок. Все это обусловлено рядом уникальных свойств, присущих данному классу полимеров, как высокая тепло- и морозостойкость, гидрофобность, биоинертность и малые изменения физических характеристик в широком диапазоне температур. Однако, разветвленные силоксаны, полученные классическими методами синтеза, могут содержать наряду с молекулами различной степени разветвленности и молекулы чисто линейного строения. Сложность состава таких полимеров, а также трудности, связанные с воспроизводимостью их синтеза – это основные причины того, что молекулярные характеристики и свойства, разветвленных ПДМС исследованы менее полно по сравнению с их линейными аналогами. В этой связи, получение звездообразных ПДМС с узким молекулярно-массовым распределением, как моделей, и изучение их свойств представляется актуальной задачей химии силиконов.

Диссертация построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 174 наименования. Диссертация изложена на 168 страницах, содержит 92 рисунка и 7 таблиц.

В разделе «**Введение**» сформулированы актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описываются основные положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы представлен на 66 страницах и состоит из 4 разделов, посвященных синтезу звездообразных полимеров в целом, а также

рассмотрены методы синтеза и разобраны используемые синтетические подходы. В результате анализа литературных данных был выбран наиболее подходящий метод сборки ЗП (grafting-onto), который подразумевает четкий контроль, как на всех этапах синтеза, так и над конечной структурой макромолекулы. Отдельно рассмотрены звездообразные полимеры (ЗП), которые содержат ядро и/или лучи силоксановой природы. В последнем разделе выводов по литературному обзору указаны нерешенные на сегодняшний день проблемы и сформулированы основные задачи.

В **экспериментальной части** дается описание, как объектов исследования (реагенты и растворители), так и методов исследования. Используемые современные методы исследования, такие как ЯМР- и ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, гелепроникающая хроматография, ДСК, ТГА и реологические методы (как в расплаве, так и в растворе), подтверждают обоснованность полученных результатов и сделанных в дальнейшем выводов. В этой же главе детально описаны методики синтеза ядер, лучей и ЗП.

Глава **«Обсуждение результатов»** состоит из шести разделов, посвященных синтезу и свойствам полученных звездообразных силоксановых полимеров, а также приведены возможные области их применения. Первые три раздела посвящены синтезу исходных компонентов (ядер и лучей), а также синтезу ЗП. Приведено полное обоснование использования стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов различного строения в качестве разветвляющих центров (как автор показал, подобных работ в литературе не найдено). Поскольку основная цель диссертационного исследования состоит в установлении взаимосвязи «структура-свойства», то следующие два раздела посвящены термическим и реологическим исследованиям звездообразных ПДМС. Так при исследовании ЗП методом ДСК был установлен интересный факт – это подавление процесса кристаллизации (до определенного значения ММ ПДМС-луча) и сохранение значения температуры стеклования, характерной для линейных ПДМС. При реологическом исследовании ЗП как в растворе, так и в расплаве, было показано классическое поведение, характерное для систем с такой архитектурой макромолекулы – это более низкие значения вязкости (как в растворе, так и в расплаве) по сравнению с

линейными аналогами. Следует также отметить, что введение макроциклов с большим количеством фенильных колец приводит к увеличению значений энергии активации вязкого течения (до 19 кДж/моль).

В ходе работы диссертантом была разработана методика синтеза новых звездообразных ПДМС со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми разветвляющимися центрами различного строения, проведены исследования структуры полимеров. Также было проведено исследование физико-химических свойств.

В последнем разделе, на основе полученных физико-химических свойств синтезированных ЗП, сделаны предположения о возможных направлениях их **практического применения**.

Одно из направлений потенциального применения таких звездообразных силоксановых полимеров – в качестве модифицирующих добавок в покрытиях для придания гидрофобности и уменьшения коэффициента трения. Такое направление обусловлено «специфичным» строением макромолекулы полимера, которое достигается за счет стереорегулярности ядра.

Второе возможное направление применения – это демпфирующие жидкости и смазочные материалы специального назначения. Такое направление обусловлено тем, что синтезированные звездообразные силоксаны имеют широкий температурный режим эксплуатации, который достигается за счет подавления процесса кристаллизации, с сохранением других температурных характеристик свойственных ПДМС.

В разделе «**Выводы**» диссертант делает общие выводы из проделанной работы и показывает взаимосвязь «структура-свойства» для синтезированного ряда силоксановых ЗП. Сделанные выводы полностью доказаны и обоснованы.

В качестве **практической значимости** показано, что разработанный метод синтеза звездообразных ПДМС, позволяет получать полимеры с высоким выходом. Для установления взаимосвязи «структура-свойства», были проварьированы различные структурные параметры ЗП (размер, стереорегулярность и органический заместитель при атоме кремния в ядре, а

также проварьирована длина луча), определены реологические и термические свойства. Проведена оценка перспектив практического применения.

Результаты диссертационной работы изложены в 5 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК. Результаты доложены на российских и международных научных конференциях, что подтверждается апробацией работы на 6 конференциях. Автореферат диссертации, изложенный на 28 страницах, и публикации полностью отражают содержание диссертации.

В качестве замечаний и пожеланий можно отметить следующее:

1. В работе замечены некоторые опечатки и неточности, например, на рис. 11 представлены синтетические подходы к синтезу ЗП по методу «arm-first», а в подписи под рисунком фигурирует «core-first». На странице 136, в таблице 6, по-видимому, в названии третьего столбца вместо «Степень ветвления» должно стоять «Энергия активация вязкого течения»?

2. В работе был синтезирован ряд звездообразных полимеров с одинаковым центром ветвления, но с разной длиной луча, где число диметилсилоксановых звеньев $n = 15, 21, 48$ и 123 . При термическом исследовании было установлено, что при длине луча $n = 48$ процесс кристаллизации полностью подавляется, однако при достижении длины луча $n = 123$ процесс кристаллизации ПДМС-части сохраняется. Для более детального исследования было бы целесообразно синтезировать один или несколько полимеров с промежуточной длиной луча и определить их термические и реологические свойства, что добавило бы информации для установления более четкой взаимосвязи «структура-свойства».

3. По результатам исследования было установлено, что у звездообразного полимера Ph₄-123, у которого длина луча составляет 123 диметилсилоксановых звена наблюдается процесс кристаллизации. Было бы интересно синтезировать ЗП с такой же длиной луча, но с большим размером ядра, например, с 12-звенным (Ph₁₂) циклическим ядром и определить как это повлияет на процесс кристаллизации.

Указанные замечания, ни в коем случае, не снижают высокую оценку работы в целом и не умаляют значимости диссертационного исследования.

Диссертация отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа соответствует критериям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» (химические науки).

Таким образом, соискатель Дюжикова Юлия Станиславовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» (химические науки).

Официальный оппонент:

начальник лаборатории

германийорганических соединений,

доктор химических наук

 Лахтин Валентин Георгиевич

17 мая 2022 г.

105118, г. Москва, ш. Энтузиастов, 38

Государственный научный центр Российской Федерации Акционерное общество Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений (ГНЦ РФ АО ГНИИХТЭОС),
Телефон 8 (495) 673-79-46

Электронная почта: vlachtin@rambler.ru

Подпись Лахтина В.Г. заверяю

Ученый секретарь ГНЦ РФ АО ГНИИХТЭОС,

кандидат химических наук





Н.И.Кирилина