

УТВЕРЖДАЮ:
Первый проректор ФГБОУ ВО
«МИРЭА – Российский технологический университет»
д.х.н., проф. Прокопов Н.И.



_____ 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 научной специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертационная работа Ю.С. Дюжиковой соответствует актуальному направлению в современной химии полимеров, а именно – направленному дизайну полимерных материалов с заданными свойствами для применения в высокотехнологичных отраслях. Полисилоксаны, благодаря комплексу уникальных свойств, широко применяются в качестве эластомеров с широким температурным окном эксплуатации, компаундов, герметиков, защитных покрытий, теплоносителей, гидрофобизаторов, и т.д.

Новизна работы заключается в том, что автором впервые синтезированы и описаны кремнийорганические полимеры принципиально новой топологии, а именно «Янус-звездообразные» макромолекулы с полидиметилсилоксановыми (ПДМС) лучами, привитыми на стереорегулярные силсесквиоксановые макроциклические разветвляющие центры, и исследованы их свойства. Автором диссертации разработана эффективная методология и синтезирован широкий ряд практически монодисперсных звездообразных полисилоксанов, различающихся размером макроцикла – разветвляющего ядра звезды, стереорегулярностью ядра, типом

органических заместителей в макроцикле, а также количеством и длиной привитых полисилоксановых лучей.

В работе исследовано влияние указанных выше структурных характеристик синтезированных макромолекул на фазовую морфологию полимера, реологические свойства в растворе и блоке, и термические свойства. Результаты, полученные в данном исследовании, имеют прежде всего фундаментальное значение, так как на примере «Янус-звздообразных» полисилоксанов показывают, что за счет перехода от линейных макромолекул к макромолекулам более сложной топологии, при том же брутто-составе, можно получить полимеры с новым, необычным комплексом свойств. Это может оказаться чрезвычайно полезным для разных применений.

Текст диссертационной работы выстроен классическим образом – она состоит из введения, литературного обзора, постановки задачи, описания экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, включающего в себя 174 литературных источника. Работа изложена на 168 страницах, содержит 92 рисунка и 7 таблиц.

Во введении автором обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, новизна работы и ее практическая значимость; приведена информация об апробации работы. Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях и доложены на 6 всероссийских и международных конференциях.

В литературном обзоре, включающем 4 раздела, представлен анализ современного состояния исследований в области звездообразных макромолекул; особое внимание уделено полимерам, содержащим ядро и/или лучи полисилоксановой природы. В первом разделе приведены общая информация о полимерных звездах как о новом перспективном топологическом типе макромолекул, их общим свойствам и структурному многообразию. Второй раздел посвящен обзору литературы по методам

синтеза, используемым для получения звездообразных полимеров. В третьем разделе проанализировано современное состояние исследований по синтезу и свойствам звездообразных полимеров, имеющих в своей структуре ядро или лучи полисилоксановой природы, при этом основной акцент сделан на методы синтеза этих соединений. Четвертый раздел посвящен постановке задач для диссертационной работы, вытекающих из проведенного анализа литературы.

В экспериментальной части детально описаны методы синтеза макроциклических стереорегулярных ядер, полимерных лучей и целевых продуктов «Янус-звездообразных» полисилоксанов. Описаны инструментальные методы исследования, которые использовались в работе для установления структуры как исходных компонентов (ядро и лучи), так и целевых звездообразных полимеров, а также для исследования реологических и теплофизических свойств.

Основное содержание работы изложено в главе «Обсуждение результатов». Она состоит из шести разделов. Первый раздел посвящен синтезу органосилсесквиоксановых макроциклов, содержащих гидридные группы; часть объектов была известна из литературы, остальные синтезированы автором в настоящей диссертационной работе впервые. Синтезы описаны с достаточной степенью подробности. Строение синтезированных соединений подтверждено инструментальными методами.

Во втором разделе описана методика синтеза линейных полисилоксановых макромолекул заданной длины с концевой винильной группой. Также приведены данные, подтверждающие структуру полученных соединений.

Третий раздел посвящен синтезу «Янус-звездообразных» макромолекул по схеме «прививка на» с использованием реакции гидридного присоединения группы SiH к винильной группе линейных ПДМС. Приведено обоснование выбранного подхода, описаны условия реакции и методика

контроля конверсии реакции присоединения лучей к ядру, метод выделения целевого продукта.

Четвертый раздел посвящен изучению характеристик полученных «Янус-звздообразных» полисилоксанов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что, в отличие от линейных полисилоксанов, для которых при размораживании наблюдается явление т.н. холодной кристаллизации и последующее плавление кристаллической фазы в области $-40 - -45$ °С, для синтезированных звездообразных молекул это не характерно: звездообразная архитектура макромолекулы полностью подавляет способность лучей к кристаллизации.

Методом термогравиметрического анализа в динамическом режиме установлено, что термическая и термоокислительная стабильность звездообразных ПДМС сопоставима с аналогичными данными для линейных ПДМС той же молекулярной массы, что является важным фактором, определяющим области использования этих материалов.

Пятый раздел посвящен изучению реологических свойств «Янус-звздообразных» полисилоксанов как в растворе, так и в расплаве. Установлено, что, как и следовало ожидать, при прочих равных условиях гидродинамический размер макромолекулы существенно меньше, чем размер клубка у линейного полимера такой же молекулярной массы. Исследование зависимости вязкости от скорости сдвига в расплаве показало, что все синтезированные «Янус-звздообразные» полимеры при обычных условиях представляют собой ньютоновские жидкости с энергией активации вязкого течения 15-19 кДж/моль.

Шестой раздел посвящен перспективам практического применения новых звездообразных ПДМС, в котором предложено два потенциальных направления применения. Первое возможное применение основано на особой архитектуре («Янус»-структуре), которая делает этот полимер перспективным для применения в качестве модифицирующего агента для

нанесения на поверхность днища кораблей, снижающего трение о воду и препятствующего обрастанию подводной части судов, а также для нанесения антиобледенительных покрытий пролонгированного действия на самолеты. Второе возможное применение «Янус-звездообразных» ПДМС связано с отсутствием у них склонности к кристаллизации в области низких температур.

Динамическая вязкость синтезированных звездообразных макромолекул существенно ниже, чем для линейного аналога той же молекулярной массы. Это предполагает возможность использования синтезированных полимеров в качестве демпфирующих жидкостей и смазок специального назначения, сохраняющих смазывающие свойства в области экстремально низких температур.

Результаты, приведенные в главе «Обсуждение результатов» подробно изложены в научной новизне работы и ее практической значимости.

Научная новизна работы. Впервые были синтезированы и описаны звездообразные ПДМС со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми разветвляющими центрами. Исследованы термические и реологические свойства полученных ЗП.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке подхода к синтезу модельного ряда звездообразных ПДМС с целью установления взаимосвязи структура-свойства и сравнении их свойств с классическими линейными аналогами.

Практическая значимость работы. Разработан способ синтеза звездообразных ПДМС со стереорегулярными органоциклосилсесквиоксанами различного строения с высоким выходом. Были проварьированы различные структурные параметры ЗП, определены реологические и термические свойства. Проведена оценка перспектив практического применения.

Следует отметить, что работа не лишена недостатков, в числе которых нужно отметить следующие:

1) Стереорегулярность макроциклического разветвляющего ядра синтезированных макромолекул является одним из ключевых структурных элементов исследуемых объектов. Однако в выводах по работе отсутствует в явном виде оценка влияния этого фактора на свойства полимеров.

2) При анализе методом РФЭС поверхности образцов отвержденной эпоксидной смолы, в которую была введена добавка синтезированного звездообразного полисилоксана (таблица 7 автореферата), вывод о миграции полисилоксана на поверхность сделан на основании снижения содержания азота в рентгенофотоэлектронном спектре, в то же время, анализируя ряд изменения содержания кремния в поверхностном слое, такой вывод сделать нельзя, высокое содержание кремния обнаруживается даже в чистой эпоксидной смоле (таблица 7 на стр.21).

3) В нескольких местах в автореферате при сравнении характеристик макромолекул «Янус-звездообразных» и линейных полимеров используется термин «более плотная упаковка макромолекулы», что, с нашей точки зрения, не совсем корректно. В данном случае более правильно использовать размерные термины типа «меньший характеристический размер» или «более компактная конформация».

4) Есть претензии к оформлению автореферата. Мало информативен рисунок 11, на котором слишком много кривых, на этом и на других рисунках отнесения кривых трудно читаемы. В таблице 4 автореферата не указано, что такое $M\%$, в таблице 5 отсутствует размерность характеристической вязкости. Непонятно, как проведена линейная зависимость на рис. 15 (влияние длины луча на характеристическую вязкость. В таблице 6 энергия активации E определена с низкой точностью -

до единицы - при том что весь диапазон изменения E изменяется в пределах 4 единиц.

5) Текст автореферата недостаточно хорошо отредактирован, например, в некоторых местах свойство одного полимера сравнивается с полимером, а не со свойством полимера, используется термин «сополимерные звенья» вместо «модифицирующие звенья», «данные ТГА...говорят о...», есть малозначащие фразы типа «наблюдается меньшее значение вязкости, что связано с метильным заместителем», и т.д.

Приведенные замечания не умаляют достоинства рецензируемой диссертационной работы. Работа представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментально-методическом уровне с использованием современных инструментальных методов, которое имеет высокую научную и практическую значимость.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание работы. Основные положения, выносимые на защиту, опубликованы в виде 5 статей в научных рецензируемых журналах из Перечня ВАК, а также представлены на 6 научных конференциях.

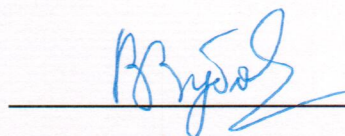
Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских институтах, активно работающих по направлению «Высокомолекулярные соединения»: ГНЦ РФ АО "ГНИИХТЭОС", ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИТХТ им. М.В. Ломоносова и других университетах химического профиля.

Таким образом, диссертационная работа Ю.С. Дюжиковой **«Синтез и исследование новых звездообразных полидиметилсилоксанов со стереорегулярными циклическими силсесквиоксанными ядрами в качестве разветвляющих центров»** полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»,

утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, **Дюжикова Юлия Станиславовна**, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения (химические науки).

Отзыв подготовил:

Зубов Виталий Павлович



доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации (специальность 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»)

Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет"

Должность: профессор кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. Медведева С.С.

Сайт организации: <https://www.mirea.ru>

Электронная почта организации: mirea@mirea.ru

Почтовый адрес: 119454, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78

Заверяю:

Первый проректор ФГБОУ ВО
«МИРЭА – Российский технологический
университет», д.х.н., проф.



Прокопов Н.И.