

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.116.01 (Д 002.085.01)
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «09» июня 2022 г. № 6

О присуждении Дюжиковой Юлии Станиславовне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и исследование новых звездообразных полидиметилсилоксанов со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми ядрами в качестве разветвляющих центров» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» в виде рукописи принята к защите 7 апреля 2022 года, протокол № 2, диссертационным советом 24.1.116.01 (Д 002.085.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Дюжикова Юлия Станиславовна 1993 г.р., в 2016 г. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» (119454 г. Москва, проспект Вернадского, дом 78). С 2016 г по 2020г проходила обучение в аспирантуре ИСПМ РАН. Кандидатский минимум был сдан в 2017-2019 годах. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника Лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Диссертация выполнена в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, академик РАН **Музафаров Азиз Мансурович**, главный научный сотрудник Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПИМ РАН.

Официальные оппоненты:

Бермешев Максим Владимирович, доктор химических наук, заведующий Лабораторией кремнийорганических и углеводородных циклических соединений, ФГБУН Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва;

Лахтин Валентин Георгиевич, доктор химических наук, начальник Лаборатории германийорганических соединений Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений, г. Москва.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., профессором, профессором кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. Медведева С.С. Зубовым Виталием Павловичем, и утвержденном первым проректором ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», д.х.н., профессором Прокоповым Николаем Ивановичем, отмечает, что диссертационная работа Дюжиковой Ю.С. соответствует актуальному направлению в современной химии полимеров, а именно – направленному дизайну полимерных материалов с заданными свойствами для применения в высокотехнологичных отраслях.

Новизна работы заключается в том, что автором впервые синтезированы и описаны кремнийорганические полимеры принципиально новой топологии, а именно «Янус-звздообразные» макромолекулы с полидиметилсилоксановыми (ПДМС) лучами, привитыми на стереорегулярные силсесквиоксановые макроциклические разветвляющие центры, и исследованы их термические и реологические 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-звездообразных» 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.

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. С точки зрения практической значимости работы. Разработан способ синтеза звездообразных ПДМС со стереорегулярными органоциклосилсесквиоксанами различного строения с высоким выходом. Были проварьированы различные структурные параметры ЗП (звездообразные полидиметилсилоксаны), определены реологические и термические свойства. Проведена оценка перспектив практического применения.

В отзыве ведущей организации высказаны следующие замечания:

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 макромолекул, 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.

Работа представляет собой 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.

Таким образом, диссертационная работа Ю.С. Дюжиковой «Синтез и исследование новых звездообразных полидиметилсилоксанов со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми 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).

На автореферат поступило 6 отзывов.

1. Отзыв д.х.н., ведущего научного сотрудника кафедры органической химии Химического факультета ФГБОУ ВО Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова Зайцева Кирилла Владимировича полностью положительный. Замечаний не содержит.

2. Отзыв к.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории функциональных металлоорганических соединений ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Ладиловой Елены Юрьевны положительный. Содержит единственное замечание: в списке публикаций не совсем верно указано название журнала (должно было быть Russian Chemical Bulletin, а написано Chemical Bulletin).

3. Отзыв к.х.н., научного сотрудника лаборатории №10 «Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений» ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук Моронцева Александра Алексеевича положительный, содержит ряд вопросов к соискателю:

- на стр. 7 указано, что в диссертационной работе для синтеза ядер звездообразные полимеры ПДМС были использованы уникальные стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны. В чем заключается их уникальность?
- на рисунке 1 некорректно обозначено строение лучей звездообразные полимеры ПДМС;
- на рисунке 4 нет отнесений сигналов изомеров тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана;
- на стр. 13 указано, что были получены звездообразные полимеры с

различным размером ядра, длиной ПДМС луча, стереоизомерией и природой органического заместителя при атоме кремния ядра для определения их влияния. На что должно быть направлено это влияние? Какой параметр должен быть оценен?

- на стр. 18 вводится понятие «степень ветвления», но не приводится формула для его вычисления.

4. Отзыв к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института высокомолекулярных соединений РАН» Симоновой Марии Александровны положительный, в качестве замечания отмечено, для более надежного установления корреляции структура - свойства и сравнения полученных данных с линейными аналогами необходимо иметь информацию о молекулярно-массовых характеристиках звездообразных полимеров, полученных абсолютными методами.

5. Отзыв д.х.н., профессора, ведущего научного сотрудника лаборатории органического синтеза на основе растительного сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН Бочкарева Леонида Николаевича положительный. В качестве замечания по представлению результатов отмечено, что на рисунке 3 показаны изомеры тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана, а на рисунке 4 представлен ¹H-ЯМР спектр смеси этих изомеров, однако не приведено отнесение сигналов к соответствующим изомерам.

6. Отзыв к.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории макромолекулярной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» Сорокиной Светланы Анатольевны полностью положительный, замечаний не содержит.

По материалам диссертации Ю.С. Дюжиковой опубликовано 5 печатных работы в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и

индексируемых в Web of Science и Scopus, в которых достаточно полно изложены основные положения и содержание проведенных теоретических и экспериментальных исследований. Результаты работы были представлены на 6 международных и российских научных конференциях и опубликованы в виде тезисов докладов.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Dyuzhikova Yu.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasilyev V.G., Kostrov S.A., Buzin A.I., Stupnikov A.A., Malakhova Yu.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. Star-shaped polydimethylsiloxanes with organocyclotetrasiloxane branching-out centers: synthesis and properties // *Polymers*. -2021. V.14. - №2. –P. 285.

2. Dyuzhikova (Vysochinskaya) Yu.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Dubovik A.S., Grinberg V.Y., Orlov V.N., Malakhova Yu.N., Stupnikov A.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. New star-like PDMS with various cyclic cores: synthesis and properties // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. -2019. –V.57. -№11. -P.1233–1246.

3. Dyuzhikova (Vysochinskaya) Yu.S., Anisimov A.A., Milenin S.A., Korlyukov A.A., Dolgushin F.M., Kononova E.G., Peregudov A.S., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. New all-cis-tetra(p-tolyl)cyclotetrasiloxanetetraol and its functionalization // *Mendeleev Communications*. -2018. –V.8. –P. 418–420.

4. Дюжикова (Высочинская) Ю.С., Краснов А.П., Наумкин А.В., Щеголихина О.И., Паршина М.С., Горошков М.В., Маслаков К.И., Гаврюшенко Н.С., Фомин Л.В., Локшин Б.В., Анисимов А.А., Волков И.О. Влияние воды на трение сегрегированных эпокси-силоксановых ультратонких покрытий // *Трение и износ*. -2017. –V.38. - №60. –P.532–539.

5. Dyuzhikova (Vysochinskaya) Yu.S., Gorodov V.V., Anisimov A.A., Boldyrev K.L., Buzin M.I., Naumkin A.V., Maslakov K.I., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. New star-like polydimethylsiloxanes: synthesis, properties, and application // *Russian Chemical Bulletin*. -2017. –V.66. - № 6. –P.1094–1098.

Диссертационная работа является развитием исследований по синтезу и изучению свойств модификаций полидиметилсилоксанов различной топологии, выполняемых в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью ученых-экспертов, а также наличием у них научных публикаций в области синтеза и исследования физико-химических свойств кремнийорганических высокомолекулярных соединений.

Диссертационная работа Дюжиковой Ю.С. направлена на разработку метода синтеза новых звездообразных полидиметилсилоксанов, а также определение влияния структуры макромолекулы на свойства целевого полимера.

Актуальность темы. Основные задачи, которые решает современная полимерная химия, – создание макромолекулярных систем с комплексом заданных полезных свойств. Это связано с возросшими потребностями в получении материалов нового поколения. Хорошо известно, что структурная архитектура макромолекулы определяет свойства полимера. Среди огромного разнообразия макромолекулярных структур выделяют большой класс разветвлённых высокомолекулярных соединений, таких как дендримеры, звездообразные полимеры (ЗП), сверхразветвлённые полимеры и полимерные щетки. В силу своих структурных особенностей разветвленные полимеры имеют совершенно другие характеристики, отличные от их линейных аналогов. В результате средний размер таких макромолекул значительно меньше, чем размер линейных полимеров с тем же самым количеством сегментов.

В свою очередь ЗП - это пример разветвленных полимерных структур четко контролируемой молекулярной архитектуры. Макромолекулы таких полимеров представляют собой совокупность линейных фрагментов – «лучей», исходящих из центральной точки ветвления, называемой «ядром». Ядром может быть атом, молекула или макромолекула. Это обширный класс полимеров в силу особенностей своего строения характеризуются рядом уникальных свойств, делающих их весьма перспективными для использования в разнообразных областях науки и техники. ЗП уже зарекомендовали себя в

качестве смазок и поверхностно-активных веществ, добавок к маслам и топливным материалам, модификаторов вязкости; они также могут использоваться для транспортировки лекарственных веществ и др.

Макромолекулы таких полимеров в дальнейшем могут быть классифицированы в зависимости от природы и структуры мономера, от порядка распределения полимерных лучей, а также от химической структуры и природы ядра.

Несмотря на то, что в литературе имеется достаточно большое количество публикаций, посвященных синтезу и исследованию подобных структур, существует лишь считанное количество статей, в которых описывается синтез и свойства ЗП, в которых все составные части – «лучи» и «ядро» - силоксановой природы. В литературе описаны в основном ЗП, молекулы которых содержат силоксановый фрагмент только в качестве одной из составляющих. Интерес к таким системам обуславливается комплексом их уникальных свойств: высокой тепло- и морозостойкостью, гидрофобностью, биоинертностью и малым изменением физических характеристик в широком диапазоне температур. Сейчас в промышленности имеют широкое применение разветвленные полидиметилсилоксаны (ПДМС). Эти соединения используются в приборах и механизмах как охлаждающие и демпфирующие жидкости, в качестве дисперсионных сред и в низкотемпературных маслах и смазках. 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.

Цель диссертационной работы заключается в синтезе и исследовании новых звездообразных полидиметилсилоксанов со стереорегулярными циклическими силсесквиоксанными ядрами в качестве разветвляющих

центров.

Научная новизна проведенных исследований. Впервые были синтезированы и описаны звездообразные ПДМС со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми разветвляющимися центрами. Синтезированы и охарактеризованы ранее не описанные цис-тетра-п-толилциклотетрасилоксантетраол и три гидрид-содержащих арилсилсесквиоксановых макроцикла: цис-пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксан, цис-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксан и цис-тетра[п-толил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксан. Исследованы термические и реологические свойства полученных ЗП. Установлено, что полученные полимеры представляют собой Ньютоновские жидкости с плотной упаковкой макромолекулы. По данным реометрии в расплаве вязкость ЗП с ростом числа лучей увеличивается, а значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 16-19 кДж/моль. По данным ДСК установлено, что во всех случаях наблюдается полное подавление процесса кристаллизации ПДМС-лучей, значения температур стеклования во всех случаях составляет $\sim -124^{\circ}\text{C}$. Циклический разветвляющийся центр подавляет процесс кристаллизации ПДМС-лучей при концентрациях в четыре раза более низких, по сравнению с известными модификаторами и не влияет на температуру стеклования. Изучено влияние органического заместителя в циклической составляющей на свойства образующихся ЗП на основе цис-тетрасилсесквиоксанового ядра с различными органическими заместителями (Tol, Ph, Me) у атома кремния в цикле, имеющих ПДМС-лучи одинаковой длины ($n = 15$).

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. В результате проведенного комплексного исследования свойств полученных полимеров, было определено, что такие синтезированные соединения могут быть использованы в качестве

модифицирующей добавки в покрытиях для придания гидрофобности и уменьшению коэффициента трения для эпоксидных покрытий. Разветвленная структура и введение фенильных фрагментов в структуру молекулы приводит к существенному увеличению температурного интервала эксплуатации ПДМС жидкостей. Следует подчеркнуть уникальность наблюдаемого эффекта на фоне стандартного приема подавления кристаллизации путем введения сополимерных звеньев в линейные ПДМС. В этих случаях подавление кристаллизации сопровождается ростом температуры стеклования, при этом концентрация модифицирующих звеньев для достижения эффекта превышает наблюдаемую в данной работе более чем в четыре раза. В виду данной особенности, одним из направлений, где звездообразные ПДМС могут найти свое применение – это демпфирующие жидкости и компоненты смазочных композиций с широким температурным диапазоном эксплуатации.

Диссертационный совет считает, что диссертация Дюжиковой Ю.С. соответствует критериям, установленным в пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней для присуждения степени кандидата наук. На заседании диссертационного совета, прошедшем 9 июня 2022 г., принято решение присудить Дюжиковой Юлии Станиславовне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 13 докторов наук, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 13, «против» - 0, воздержавшихся нет.

Председатель
диссертационного совета
24.1.116.01 (Д.002.085.01),
Д.х.н., чл.-корр. РАН



Озерин Александр Никифорович

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.

Борщев Олег Валентинович

09.06.2022 г.