

О Т З Ы В

официального оппонента

о диссертационной работе Тихонова Павла Александровича
«Синтез и свойства полидиметилсилоксановых звезд на основе карбосилановых
дендримеров различных поколений»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Получение новых полимерных материалов с контролируемыми свойствами требует разработки новых и усовершенствования существующих методов синтеза. Для современной физической химии высокомолекулярных соединений характерен постоянно усиливающийся интерес к веществам со сложной молекулярной структурой. Усложнение химической архитектуры макромолекул не самоцель, а часто единственный способ получения полимеров и материалов на их основе с заданными свойствами. Особое место среди множества структур занимают звездообразные макромолекулы с большим количеством лучей. Насущной задачей становится разработка способов получения новых макромолекулярных архитектур и исследования их свойств. Одним из перспективных объектов являются силиконы, обладающие уникальным комплексом свойств, определяющим их применение в самых различных областях народного хозяйства, и характеризующиеся широкими возможностями направленного варьирования структуры и архитектуры. Сказанное определяет **актуальность и практическую значимость** диссертационной работы Тихонова П.А., посвященной решению важных задач химии полимеров – отработки методов контролируемого синтеза звездообразных полидиметилсилоксанов с дендримерным центром ветвления и установления зависимости их свойств от строения и архитектуры макромолекул.

Не вызывает сомнения научная новизна рассматриваемой диссертационной работы. Самостоятельное значение имеет проведенный анализ влияния номера поколения дендримера на возможность получения полимерной звезды с максимально возможным числом лучей. Автором получены гомологические ряды звездообразных полидиметилсилоксанов, в которых варьируется как число лучей, так и их длина, что позволило выявить зависимость реологического поведения синтезированных полимеров от указанных параметров. В частности, показано, что механизм течения

полидиметилсилоксановых звезд определяется природой лучей, в то время как влияние размеров ядра минимально.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Объем работы – 183 страницы. Иллюстративный материал представлен на 73 рисунках и в 11 таблицах. Список цитируемой литературы содержит 130 наименований.

Как и требуется в диссертационной работе, во *введении* сформулированы актуальность проблемы, цель работы, ее научная новизна и практическая значимость, а также позиции автора выносимые на защиту. Сделано это четко и ясно, что позволяет быстро понять, зачем эта работа предпринята, и какие новые знания в ней получены.

В литературном обзоре, который составляет первую главу, излагаются и анализируются работы по теме диссертации. Автором проанализированы литературные данные, посвященные исследованию звездообразных полимеров различного химического строения. Отдельно хочется отметить попытку автора установить влияние строения, размеров и формы центра ветвления на свойства полимерных звезд, то есть проанализировать проблему, к которой, к сожалению, исследователями уделяется недостаточное внимание. Из текста литературного обзора следует, что автор является квалифицированным специалистом в физической химии высокомолекулярных соединений. Безусловным достоинством литературного обзора является то, что автору удалось в нем органично сформулировать конкретные задачи выполняемой работы. Данная глава, несомненно, имеет самостоятельную ценность и представляет интерес для исследователей, работающих в области синтеза и установления свойств звездообразных полимеров.

Во *второй главе* обсуждаются полученные результаты. Она состоит из трех частей, в первой из которых подробно проанализированы возможности получения звездообразных полидиметилсилоксанов с карбосилановым дендимером в качестве ядра с заданным количеством лучей и их длины. Показано, что повышение плотности внешнего слоя дендримера с ростом номера его генерации приводит к необходимости ужесточения условий реакции гидросилилирования и значительному увеличению времени реакции. Соответственно, в случае дендримера восьмой генерации в следствии высокой плотности внешнего слоя появляются недоступные терминальные

группы, что не позволяет получить образцы с заданной структурой. Во втором разделе обсуждаются результаты физико-химических исследований синтезированных образцов. В частности, установлено влияние числа и длины лучей на характер течения расплавов в зависимости от температуры. В частности, для образцов, степень полимеризации лучей которых меньше 100, зафиксирован псевдопластичный характер течения, а в случае более длинных лучей для полимера характерно ньютоновское течение. Показано, что температура стеклования звездообразных полидиметилсилоксанов несколько ниже, чем для линейных полидиметилсилоксанов. В третьей части главы подробно проанализированы перспективы применения звездообразных полидиметилсилоксанов в качестве компонента магнитореологической жидкости. Показано, что полученные магнитореологические жидкости демонстрируют псевдопластичный характер течения даже в отсутствие магнитного поля. Установлено, что звездообразный полимер понижает предел текучести композиции за счет изначально более низкой вязкости.

Глава 3 – экспериментальная часть. В ней описаны использованные материалы и экспериментальное оборудование, подробно рассмотрены методики синтеза карбосилановых дендримеров и получения макроинициаторов на их основе, а также синтез звездообразных полидиметилсилоксанов.

К диссертации есть несколько **замечаний и вопросов**.

1. Осталось непонятным, почему для синтеза звездообразных полидиметилсилоксанов выбраны дендримеры только четных поколений.
2. Обсуждая в литературном обзоре основные подходы к синтезу звездообразных полимеров, автор, к сожалению, не делает заключения, суммирующего преимущества и недостатки каждого из них.
3. Как определено число лучей звездообразных полидиметилсилоксанов, полученных на дендримерах второй, четвертой и шестой поколений? С какой надежностью можно утверждать, что число лучей f составляет 8, 32 и 128? Какова точность определения f ?
4. Хотелось понять, почему гидродинамический радиус макромолекул звездообразных полидиметилсилоксанов не зависит от длины лучей, когда их длина изменяется в четыре раза.

5. Вероятно, на стр. 118 должно быть «уменьшается на 3 порядка», а не «увеличивает на 3 порядка».
6. Почему энергия активации не зависит от числа лучей (стр. 117), но при этом она изменяется при их удлинении (таблица 9) ?
7. Почему в бимодальном пике плавления кристаллической фазы для образца St-128-87 изменяется соотношение площадей пиков по сравнению с другими звездообразными полидиметилсилоксанами?
8. Следует также отметить, что диссертация хорошо оформлена, содержит удобный для лучшего понимания текста иллюстративный материал. При этом однако прослеживается некоторая стилистическая небрежность, диссертация содержит заметное число опечаток и оговорок. Например:
 - использование аббревиатур известных полимеров на латинице (PS, PEO и т.д);
 - использование термина «плечо» вместо «луч»;
 - использование термина «звездчатые» полимеры;
 - фраза «Самая простая зависимость – когда вязкость не зависит...» (стр. 16);
 - фраза «Опираясь на теорию течения Френкеля-Эйринга, течение веществ происходит...» вероятно должна начинаться со слов «Согласно теории...» (стр. 17);
 - фраза «каждое из плеч звездообразного полимера расслабляется независимо от других» (стр. 23);
 - «средняя сила» вместо «среднее поле»;
 - «радиус вращения» вместо «радиус инерции»;и т.д.

В автореферате хорошо сочетаются строгость изложения и ясность. Приведенные структурные формулы и экспериментальные графики делают автореферат информативным. В целом автореферат может быть использован широким кругом исследователей. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Работы автора, на основе которых написана диссертация, опубликованы в авторитетных изданиях, а доклады представлены на ведущих конференциях по теме исследований. Опубликованные работы отражают основные результаты, являющиеся предметом защиты.

Наличие замечаний, сделанных по диссертации, представляется естественным, и они не влияют на общую положительную оценку работы, которая выполнена на высоком уровне.

Наиболее важной особенностью исследований Тихонова П.А. является то, что их результаты важны не только для науки о высокомолекулярных соединениях, но и для химической физики в целом. Диссертация содержит большой и оригинальный экспериментальный материал, для интерпретации которого автор использует современные представления, а предлагаемые объяснения представляются обоснованными. Полученные результаты надежны, а **выводы**, сделанные на их основе, убедительны. В целом рецензируемая диссертация представляет собой законченное исследование актуальной научной и практической проблемы.

Таким образом, представленная работа Тихонова Павла Александровича “Синтез и свойства полидиметилсилоксановых звезд на основе карбосилановых дендримеров различных генераций”, по новизне, научной и практической значимости, объему и полученным результатам соответствует требованиям пп. 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор П.А. Тихонов заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Главный научный сотрудник, руководитель
лаборатории № 16 молекулярной физики полимеров
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Института высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
доктор физико-математических наук
(02.00.06. – Высокомолекулярные соединения),

Филиппов Александр Павлович

Контактная информация:
адрес: 199004, Санкт-Петербург,
Большой пр., д.31, В/О
ИВС РАН
телефон: +7 812 328-41-02
электронный адрес: afil@imc.macro.ru

