

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Тихонова Павла Александровича

«Синтез и свойства полидиметилсилоксановых звезд на основе карбосилановых дендримеров различных поколений», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Звездообразные полимеры представляют уникальный и интересный класс высокомолекулярных соединений, обладающих особыми свойствами, отличными от линейных аналогов, и определяющими направления их практического применения. В первую очередь, это особые реологические и динамические свойства звезд – более низкие вязкости, температуры расплава, температуры кристаллизации, благодаря чему они используются в качестве гелеобразователей и модификаторов вязкости в косметике, компонентов герметиков, клеев, покрытий, пеногасителей и др. Не менее интересна способность некоторых звездообразных полимеров к самоорганизации. Наиболее изученными являются звездообразные полимеры углеводородного происхождения, и меньше работ посвящено полисилоксановым звездам. Диссертационная работа П.А. Тихонова, посвященная синтезу и исследованию свойств полидиметилсилоксановых звезд, восполняет имеющийся недостаток знаний и расширяет области возможных применений звездообразных полимеров, что, несомненно, характеризует ее как **актуальное** и востребованное исследование.

В диссертации П.А. Тихонова очень удачно выбран метод получения полидиметилсилоксановых звезд на основе карбосилановых дендримеров в качестве разветвляющих центров, предоставляющий широкие возможности получения четко охарактеризованных структур закономерно изменяемого строения. Это логическое продолжение исследований школы академика А.М. Музафарова, использующее ее достижения и наработки, что во многом определило успех диссертанта в синтезе запланированных структур. Исследования реологических, термических свойств и структурных характеристик на таких соединениях предоставляет надежные и интересные данные о корреляциях структура – свойство, что наглядно продемонстрировано в работе П.А. Тихонова.

Диссертация П.А. Тихонова построена по традиционной схеме и состоит из введения, литературного обзора (глава 1), результатов и их обсуждения, включающего 3 подраздела (глава 2), выводов, экспериментальной части с описаниями объектов, методик их синтеза и методов исследования (глава 3) и списка использованной литературы из 130 наименований. Общий объем диссертации 183 страницы машинописного текста, включая 73 рисунка и 11 таблиц.

Во **введении** автор обосновал актуальность темы диссертационного исследования, сформулировал цель, задачи и представил основные положения, которые выносятся на защиту. В целом, введение в полной мере решает задачу ознакомления с основными положениями, научной новизной, теоретической и практической значимостью полученных результатов, их апробацией и публикациями.

Хотелось бы отметить интересный **литературный обзор** (глава 1), написанный строго по теме диссертации и посвященный обзору и анализу современного состояния исследований по методам синтеза и изучению свойств звездообразных полимеров. Он снабжает читателя необходимыми литературными данными по всем аспектам проведенного исследования. Обзор состоит из шести разделов, включающих историю синтеза и методы анализа структуры звездообразных полимеров. Наиболее подробно рассматриваются публикации по реологическим, термическим и рентгеновским методам изучения свойств и направлениям практического использования звездообразных полимеров различной структуры. Большой раздел включает рассмотрение стратегий синтеза звездообразных полимеров, подробно разбираются работы относительно силоксановых звезд. Приведенный литературный обзор был опубликован, в основной своей части, в журнале Доклады Российской академии наук и свидетельствует о **высокой теоретической подготовке и квалификации автора**. В заключении к литобзору отмечается существенный интерес к звездообразным полимерам, связанный с их необычными свойствами, что нашло практическое использование. Вместе с тем, отмечается малое число исследований и недостаточность сведений о свойствах и поведении полисилоксановых звездообразных полимеров, чем обосновывается перспективность и актуальность исследований по их синтезу и изучению свойств.

В **главе 2** диссертации представлены собственные результаты исследований, включающие три раздела. Первый, наиболее объемный раздел, представляет данные по синтезу и определению строения двух рядов звездообразных полидиметилсилоксанов: 1.- с различным числом лучей, примерно одинаковой длины (около 60 диметилсилоксановых звеньев), на основе карбосилановых дендримеров G2, G4, G6, G8 генераций и 2.- с различной длиной луча (от 33 до 114 звеньев) на основе дендримера G6, состоящих из 128 лучей. Синтез включал получение аллилфункциональных карбосилановых дендримеров четных генераций, введение дидодецилметилсилильных групп по реакции гидросилилирования одной из двух аллильных групп у атомов кремния для создания углеводородного внешнего слоя, препятствующего агрегации создаваемых на следующей стадии литиевых макроинициаторов. Далее литированием дидодецилметилсилильных производных синтезировали макроинициаторы анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана, в результате которой формировались лучи необходимой длины. Стоит отметить очень **высокий уровень**

проведения экспериментов и высокую квалификацию автора: на каждом этапе синтеза полупродукты тщательнейшим образом очищались, в том числе методом препаративной ГПХ, получаемые структуры контролировались методом ЯМР спектроскопии (с использованием метода диффузионной фильтрации). В результате были достигнуты высокие выходы узкодисперсных продуктов. Автором показано, что уплотнение структуры с ростом числа лучей у звезд происходит гораздо быстрее, чем уплотнение дендримеров с ростом генерации. Поэтому удалось получить звезды с максимальным числом лучей 128, далее стерические факторы препятствуют получению четкой звездообразной структуры.

Следующий раздел 2.2 содержит результаты исследования свойств полученных звездообразных полидиметилсилоксанов с помощью широкого ряда физико-химических методов: ДСК, малоуглового рентгеновского рассеяния, атомно-силовой микроскопии, широкополосного ЯМР, подробно изучены реологические свойства. Это свидетельствует о **высоком уровне проведенных исследований и надежности получаемых данных.** Найден ряд корреляций структура-свойства.

В последнем разделе главы 2 представлены результаты изучения возможности использования звездообразного полидиметилсилоксана (с 32 лучами со средней длиной равной 46 диметилсилоксановых звеньев) в качестве компонента магнитореологической жидкости, и проведено сравнение с линейным полидиметилсилоксаном с близкими молекулярно-массовыми характеристиками.

В третьей главе даны характеристики использованных материалов и оборудования, методов исследований, приведено описание методик синтеза полупродуктов (дендримеров, их дидодецилметилсилильных производных, литиевых макроинициаторов) и целевых звезд, приведены их спектральные характеристики.

В целом работа Тихонова П.А. производит хорошее впечатление: особенно впечатляет высокий уровень синтеза объектов исследования и объем проведенных исследований их свойств.

Суммируя вышесказанное, можно заключить, что **научная новизна** исследований заключается в:

1. получении рядов звездообразных полидиметилсилоксанов с карбосилановыми ядрами на основе карбосилановых дендримеров четко охарактеризованного и закономерно изменяемого строения. Один ряд включал звезды с изменяемым числом лучей ($f = 8, 32, 128$) и одинаковой длиной луча (60 звеньев), второй – с одинаковым числом лучей $f = 128$ и разной длиной луча (33, 87, 114 звеньев). Это создало основу для фундаментального исследования влияния строения силоксановых звезд на их свойства.

Впервые обнаружено, что дендример G8 уже не позволяет получать звездообразные полидиметилсилоксаны унимодального строения с высокими выходами и точной структурой из-за стерических затруднений при синтезе.

2. На основании исследования реологических свойств синтезированных звездообразных полидиметилсилоксанов найдено, что с ростом числа лучей характер течения изменяется с ньютоновского на псевдопластичный, а с увеличением длины лучей (при $f = 128$) с псевдопластичного на ньютоновский. Впервые определены энергии активации (E_a) вязкого течения звездообразных полидиметилсилоксанов и обнаружено, что они мало отличаются от E_a линейного аналога, при этом звездообразные полисилоксаны обладают существенно меньшей вязкостью, чем линейные с близкой молекулярной массой. Таким образом, в отличие от органических многолучевых звезд, зачастую демонстрирующих коллоидный характер течения, изученные полисилоксановые звезды характеризуются полимерным характером течения.
3. Впервые найдено, что при использовании звездообразного полидиметилсилоксана в магнитореологической жидкости (МРЖ) в композиции с карбонильным железом наблюдаются более низкая начальная вязкость, меньший предел текучести в магнитном поле в сравнении с МРЖ на основе линейного аналога.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов не вызывает сомнений. Синтез и исследование свойств полидиметилсилоксановых звезд закономерного строения позволил получить новые данные о влиянии их строения на термические и реологические свойства в блоке. Обнаружены отличия в поведении полисилоксановых звездообразных полимеров, демонстрирующих полимерный, а не коллоидный характер течения, в отличие от большинства органических звезд. В практическом отношении показано, что применение звездообразных полидиметилсилоксанов для создания МРЖ с карбонильным железом позволяет регулировать демпфирующие свойства МРЖ в более широких пределах, чем в случае использования линейного аналога.

Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях, 1 из которых опубликована в журнале Q1, и 6 тезисах докладов на международных и российских конференциях.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание и выводы диссертационной работы, а также публикации по ее тематике.

Имеются некоторые **замечания и вопросы** к диссертации:

1. Почему для создания углеводородного внешнего слоя использовались додецильные алкильные заместители? Возможно ли, что введение более коротких заместителей позволило бы получить звезды с большим числом лучей?

2. В диссертации представлены результаты исследования наличия упорядочений в 128-лучевых звездах с разной длиной луча методом малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов с лучами из 33 и 87 мономерных звеньев. Получены ли рентгенограммы образца с длиной луча 114 звеньев? Можно ли ожидать самоупорядочения в полисилоксановых звездах с большей длиной луча?

3. Конечно, полисилоксаны, обладающие одними из самых гибких полимерных цепей, являются сложными объектами для получения упорядоченных структур. Возможно, получение миктоарм звезд, содержащих, наряду с полидиметилсилоксановыми, лучи другой природы, будут демонстрировать большее разнообразие свойств.

Указанные замечания не касаются существа и ни в коей мере не снижают высокую оценку диссертации, являющейся законченной научной квалификационной работой, в которой представлены новые ценные в научном и прикладном отношении результаты.

Таким образом, представленная работа Тихонова Павла Александровича “Синтез и свойства полидиметилсилоксановых звезд на основе карбосилановых дендримеров различных поколений”, 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).

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 29

Главный научный сотрудник лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений, д.х.н.

/Грингольц Мария Леонидовна/

E-mail: gringol@ips.ac.ru;

Тел.+79035842031

20.05.22 г

Подпись г.н.с. ИНХС РАН Грингольц М.Л. заверяю:

Зам директора ИНХС РАН

кандидат химических наук



www.ips.ac.ru