

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



\_\_\_\_\_ 2022 г.

## **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

**на диссертационную работу Тихонова Павла Александровича «Синтез и свойства полидиметилсилоксановых звезд на основе карбосилановых дендримеров различных генераций», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения (химические науки)**

Полисилоксаны обладают исключительно ценными свойствами, в которых сочетается высокая гибкость цепи с высокой термостойкостью, низкой поверхностной энергией, химической стойкостью, и т.д., что обеспечивает им широкое применение в современной технике, медицине, в быту, и т.д. Переход от хорошо изученных линейных полимеров к полимерам необычной разветвленной топологии может привести в полисилоксаны новые полезные свойства и за счет этого существенно расширить области их применения. В этом контексте тематика рассматриваемой диссертационной работы П.А. Тихонова, посвященной синтезу и исследованию мультилучевых звездообразных полисилоксанов с дендримерным поликарбосилановым ядром, безусловно, является актуальной.

**Научная новизна** диссертационной работы сформулирована автором адекватно и не вызывает сомнения. В сокращенном изложении она заключается в том, что впервые были синтезированы систематические ряды новых звездообразных полидиметилсилоксанов (ПДМС) с карбосилановыми

ядрами, а именно: ряд с количеством лучей  $f$  от 8 до 128 и одинаковой длиной лучей, и ряд с  $f = 128$  и разными длинами лучей, с доказанным строением макромолекул. Впервые обнаружено, что для мультифункциональных инициаторов на основе карбосилановых дендримеров высоких генераций, начиная с восьмой, анионная полимеризация не приводит к получению звездообразных ПДМС с узким ММР. Установлено, что увеличение количества лучей изменяет характер течения полимерных звезд в интервале температур от 20 до 120°C с ньютоновского на псевдопластичный, а увеличение длины луча в 128-лучевых системах – с псевдопластичного на ньютоновский. Определены энергии активации вязкого течения синтезированных звездообразных ПДМС, которые, как оказалось, лишь незначительно отличаются от  $E_{акт}$  течения линейного ПДМС (16-19 кДж/моль). Впервые показано, что звездообразные ПДМС могут быть использованы в качестве носителей для получения на их основе реологических жидкостей.

**Практическая значимость** результатов диссертационной работы Тихонова П.А. также вполне очевидна. Показано, что магнитореологические жидкости на основе синтезированных в работе полимерных звезд обладают высоким магнитореологическим эффектом, при этом звезды имеют больший относительный магнитный отклик по сравнению с линейным ПДМС. Кроме того, тангенс угла механических потерь в данных композициях изменяется в пределах трех порядков в отсутствие механического поля и при  $B=1$  Тл, что позволяет регулировать демпфирующие свойства МРЖ в широких пределах и использовать их в разнообразных демпфирующих устройствах.

**Структура диссертации.** Диссертационная работа имеет традиционную структуру. Она включает введение, литературный обзор, постановку задачи, обсуждение результатов, выводы, экспериментальную часть и список литературы, включающий 130 литературных источников. Работа изложена на 183 страницах, проиллюстрирована 73 рисунками, и включает в себя 11 таблиц.



Во **введении** автором обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна работы и ее практическая значимость. Также приведена информация об апробации работы: по теме работы опубликованы 3 статьи и 1 обзор, а также промежуточные результаты представлены на 6 международных и отечественных конференциях различного уровня.

В **литературном обзоре**, включающем шесть разделов, представлен анализ литературы по тематике, связанной с звездообразными полимерами. В первом разделе кратко рассмотрена история исследований по синтезу звездообразных полимеров. Необычное реологическое поведение полимерных звезд отмечено как одно из их ключевых отличий от линейных аналогов. В связи с этим приведено сравнение моделей течения линейных и звездообразных полимеров. Второй раздел посвящен обзору современных методов анализа звездообразных полимеров, которые позволяют выявить структурные характеристики данного класса полимеров. В третьем разделе литературного обзора более подробно рассмотрено применение реологических, термических и рентгеновских методов в анализе звездообразных полимеров. Четвертый раздел содержит в себе примеры применения звездообразных полимеров в различных областях. Пятый раздел описывает наиболее распространенные стратегии синтеза звездообразных полимеров с конкретными примерами. Анализ литературы в области звездообразных полимеров с силоксановыми структурными элементами и история их развития представлены в шестом разделе. Литературный обзор дает представление об уникальном наборе свойств, который можно ожидать для звездообразных полисилоксанов, и, с другой стороны, позволяет сделать вывод о явной недостаточности имеющейся научной информации в этой области. Это обосновывает мотивацию к постановке настоящей диссертационной работы и к развитию этого направления в целом.

Основное содержание работы представлено в главе «Обсуждение результатов», которая включает в себя три больших раздела. Первый раздел содержит описание синтеза звездообразных полидиметилсилоксанов, в котором в качестве подразделов представлены методики синтеза полилитиевых дендритных инициаторов с различным числом активных центров, далее подраздел, в котором описано получение первого ряда звездообразных ПДМС, содержащих различное число лучей приблизительно одной длины, а также попытки синтезировать звездообразный полимер на основе 8-й генерации дендримера, которые не привели к получению продукта с узким молекулярно-массовым распределением. В третьем подразделе описано получение ряда полимерных звезд, ядром для которых служит дендример 6-й генерации, различающихся длиной полисилоксановых лучей. В каждом разделе приведены данные, характеризующие структуру полученных соединений методами гель-проникающей хроматографии и  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопии.

Второй раздел содержит результаты исследования полученных рядов звездообразных ПДМС методами дифференциальной сканирующей калориметрии, малоуглового рентгеновского рассеяния и реометрии. Как показали экспериментальные данные реологических исследований, энергия активации вязкого течения  $E_a$  звездообразных ПДМС незначительно отличается от значений  $E_a$  для соответствующих линейных аналогов, а при увеличении количества лучей характер их течения изменяется с ньютоновского на псевдопластичный. В случае 128-лучевых звезд, при увеличении длины лучей характер течения переходит из псевдопластичного в ньютоновский. В отдельные подразделы вынесены исследования диффузионных характеристик методом широкополосного ЯМР и исследования агрегации полученных систем методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), из которых можно судить о склонности синтезированных звездообразных ПДМС к агрегации.



Третий и последний раздел обсуждения результатов посвящен изучению возможности применения синтезированных звездообразных полисилоксанов в качестве макромолекулярных носителей для магнитных наночастиц как компонентов т.н. магнитореологических жидкостей (МРЖ) – жидких сред, способных к обратимому возрастанию динамической вязкости при приложении магнитного поля. Автором разработана методика, дающая возможность нагружать синтезированные полисилоксановые звезды наночастицами карбонильного железа. Проведено сравнение реологических свойств МЖ двух типов, в одном из которых в качестве носителя использовали коммерчески доступный линейный ПДМС с концевыми винильными группами, во втором – синтезированные автором образцы звездообразного ПДМС, содержащего 32 луча. Приведены кривые течения для наполненных и не наполненных магнитными частицами композиций. Показано, что при включении магнитного поля напряженностью до 1 Тл эффективная динамическая вязкость полученных систем скачкообразно возрастает на несколько порядков, и характер течения таких систем становится псевдопластичным. Получены также зависимости предела текучести наполненных композиций от напряженности магнитного поля, а также модулей накопления и потерь от амплитуды сдвиговых деформаций. Сделан важный вывод о том, что МРЖ со звездообразным ПДМС в качестве носителя (т.н. «матрицы» в терминологии автора) за счет меньшей изначальной вязкости макромолекулярного носителя имеют больший относительный отклик в магнитном поле, чем аналог с линейным ПДМС, а также обладают меньшим пределом текучести, что потенциально может быть полезным при разработке новых демпфирующих жидкостей с улучшенными характеристиками для тормозных механизмов, использующихся в разных отраслях.

Установлено, что энергия активации вязкого течения синтезированных звездообразных полисилоксанов ( $E_a = 16-19$  кДж/моль) и МРЖ на их основе

мало отличается от соответствующих значений для ПДМС линейного строения (15 кДж/моль), из чего можно сделать важный вывод о том, что течение как линейных, так и звездобразных полисилоксанов происходит по одному и тому же, а именно - по сегментальному механизму, в отличие от течения других звездобразных макромолекул, для которых характерно течение как перемещение жестких коллоидных частиц. Этот наиболее яркий и весьма неожиданный результат, полученный в диссертационной работе Тихонова П.А., является принципиально важным и имеет большое научное значение.

В экспериментальной части приводится описание материалов, использованных в работе, и оборудования, с помощью которого были измерены характеристики полученных объектов. Далее детально описаны методы синтеза многофункциональных ядер – карбосилановых дендримеров, их дидодецилметилсилильных производных, литиевых инициаторов на их основе, и последующей полимеризации с раскрытием цикла гексаметилциклотрисилоксана для получения звездобразных ПДМС.

**Выводы** по диссертации адекватно отражают основные результаты, полученные в работе.

По диссертационной работе Тихонова П.А. можно сделать следующие **замечания:**

1) В нескольких местах автореферата и диссертации для характеристики механизма течения объектов исследования вместо использованных автором терминов «молекулярный», «полимерный» – следовало бы использовать более точный термин «сегментальный», так как речь идет о перемещении макромолекул за счет сегментальной подвижности цепей.

2) При описании зависимости динамической вязкости МРЖ от скорости сдвига (рис. 17 на стр. 24 автореферата) допущена неточность.



Указано, что кратно больший отклик на включение магнитного поля для звезд по сравнению с откликом для линейных ПДМС обусловлен меньшей начальной вязкостью композиции. Однако из рис. 17 следует, что это относится не ко всему диапазону скоростей сдвига, только к области скоростей сдвига больше  $1 \text{ с}^{-1}$ . Кроме того, автор указывает, что **«...особенностью данных композиций возникновение предела текучести в магнитном поле, которого не наблюдается в его отсутствие...»**, хотя на реологических кривых для МРЖ (рис. 17 автореферата) предел текучести не наблюдается.

3) На стр.5-6 автореферата автором сделан вывод о том, что ограничение роста лучей на всех активных центрах ядра-дендримера 8-ой генерации обусловлено «высокой плотностью активных центров». В связи с этим возникает вопрос, делались ли автором попытки количественного расчета плотности активных центров на макроинициаторах, полученных из дендримеров разных генераций? Можно ли сделать более обоснованное физико-химически предположение о конкретной причине ограничения количества привитых лучей, например: неполнота реакции литирования, агрегация активных центров? недоступность активных центров для мономера?

4) Требуется дополнительный комментарий обнаруженное в работе различие энергий активации звездообразных ПДМС течения в блоке и при самодиффузии в растворе толуола.

5) Методом АСМ образование агрегатов звездообразных ПДМС зарегистрировано практически для всех синтезированных объектов. В то время как такая агрегация практически не отражается на реологических кривых (рис. 12 автореферата). В чем причина такого несоответствия?

6) В формулировке научной новизны звездообразный полимер на 128-функциональном ядре, полученном из дендримера 8-ой генерации, автором

характеризован как «звездообразный ПДМС статистического строения [полученный] с низким выходом». Вероятно, такие неполностью замещенные объекты можно было бы более точно характеризовать в терминах степени конверсии активных центров и показателем полидисперсности.

7) В диссертации и в автореферате имеются неизбежные небольшие терминологические неточности, стилистические огрехи, не очень удачные выражения и опечатки, которые, впрочем, не заслуживают конкретного перечисления.

Приведенные замечания не умаляют значительные достоинства диссертационной работы Тихонова П.А. Она представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с использованием современных физико-химических методов исследования. В диссертации Тихонова П.А. решена важная научная задача – впервые синтезированы и охарактеризованы полимерные объекты принципиально новой топологии – многолучевые звездообразные полисилоксаны, для них исследованы закономерности типа «структура-свойства», и продемонстрирована возможность применения в качестве полимерных носителей для магнитно-реологических жидкостей с улучшенными характеристиками. Результаты работы, несомненно, имеют высокую научную и практическую значимость. Автореферат работы полностью отражает содержание работы. Основные положения, выносимые на защиту, опубликованы в виде научных публикаций – 3 статей и 1 обзора, 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, «МИРЭА - Российский

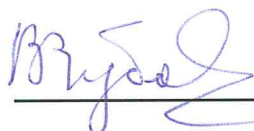


технологический университет», других институтах, университетах и предприятиях химического профиля).

Таким образом, диссертационная работа П.А. Тихонова «Синтез и свойства полидиметилсилоксановых звезд на основе карбосилановых дендримеров различных поколений» 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, **Тихонов Павел Александрович**, несомненно заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения (химические науки).

Отзыв подготовил:

**Зубов Виталий Павлович**



20.05.2022 г.

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. С.С. Медведева

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

**Электронная почта организации:** [mirea@mirea.ru](mailto: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.