

«Утверждаю»



Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
синтетических полимерных материалов им.

Н.С. Ениколопова Российской академии наук
чл.-корр. РАН, д.х.н.

Пономаренко С.А.

«17» сентября 2021 г.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

Заседания расширенного коллоквиума лаборатории синтеза элементоорганических полимеров №1 от 17.09.21 г.

Присутствовали:

чл.-корр. РАН, д.х.н., гл.н.с. Пономаренко Сергей Анатольевич, академик РАН, д.х.н., гл.н.с. Музафаров Азиз Мансурович, к.х.н., с.н.с. Калинина Александра Александровна, вед.н.с., д.х.н. Агина Елена Валериевна, к.х.н., с.н.с. Борщев Олег Валентинович, к.х.н., вед.н.с. Лупоносков Юрий Николаевич, д.х.н., гл.н.с. Кузнецов Александр Алексеевич, д.х.н., гл.н.с. Зезин Алексей Александрович, чл.-корр. РАН, д.х.н., гл.н.с. Чвалун Сергей Николаевич, д.х.н., гл.н.с. Шевченко Виталий Георгиевич, к.х.н., н.с. Труль Аскольд Альбертович, м.н.с. Талалаева Евгения Викторовна, с.н.с. Демченко Нина Васильевна, к.х.н. Мажорова Надежда Гавриилловна, к.х.н., с.н.с. Василенко Наталия Георгиевна, к.х.н., с.н.с. Казакова Валентина Васильевна, к.х.н., с.н.с. Горбацевич Ольга Борисовна, к.х.н., с.н.с. Игнатъева Галина Михайловна, м.н.с. Катаржнова Елена Юрьевна, к.х.н., н.с. Скоротецкий Максим Сергеевич, к.х.н., с.н.с. Миленин Сергей Александрович, к.х.н., с.н.с. Дроздов Федор Валерьевич, к.х.н., н.с. Тарасенков Александр Николаевич

СЛУШАЛИ: преддиссертационный доклад Тихонова П.А. по специальности по специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения (химические науки)» на тему «Синтез и свойства полидиметилсилоксановых звезд на основе карбосилановых дендримеров различных генераций» (научный руководитель д.х.н., акад. Музафаров Азиз Мансурович)

Были заданы следующие вопросы:

Чл.-корр. РАН д.х.н. Пономаренко С.А.: У меня вот пара вопросов есть: один по синтезу на 10-11 слайде вы там показываете ЯМР продуктов с мигрированной двойной связью, скорее, 11-ый слайд, там вот правильно ли я понимаю, что у вас с одной стороны идет побочный процесс получения в гидросилилировании миграции двойной связи, вы это видите, а с другой стороны, потом, когда вы проводите живую полимеризацию, у вас сигнал, когда присоединяется ваша цепь, тоже появляется мигрированная двойная связь, отсюда вопрос, вы в принципе можете различить по ЯМР вот эти мигрированные двойные связи, которые появились, от сигнала двойной связей, которые имеете на луче? Потом вы дальше рисовали формулу, когда живая полимеризация, там двойная связь появляется, она аналогична мигрированной? Вы вывод по количеству лучей делаете по

разности сигналов? Скажите, правильно ли я понимаю, что если двойная связь мигрировала, она тоже может участвовать в анионной полимеризации?

Хорошо, и второй вопрос: на слайде 18 вы показали данные ГПХ со светорассеянием, вот вы показали кривые, а где данные-то, ведь это же метод, который позволяет вам реальную молекулярную массу получить, M_w ?

Д.х.н. Зезин А.А.: Можно девятый слайд посмотреть, у меня вот тоже вопрос возник, достаточно большое внимание уделяется разветвленным системам, дендримерам, и до сих пор используются полистирольные стандарты ГПХ или появились какие-то более подходящие стандарты для этих систем?

Для второй, четвертой генерации достаточно хорошо коррелирует расчетная масса и масса пика по ГПХ, хотя это тоже удивительно, а почему для шестой такое большое отличие? И еще тогда одно уточнение, можно посмотреть на 15-ый слайд, у меня чисто образовательный вопрос для себя, что означает появление отрицательных пиков на ГПХ?

К.х.н. Борщев О.В.: Да, если можно, у меня не один, а 3 вопроса. Первый вопрос по синтезу, если я правильно понял из доклада, проблема возникает на восьмой генерации, причем проблема возникает на двух этапах, первый – когда вы присоединяете защитные группы и второй – когда делаете инициатор. Но когда начали говорить про то, что вы синтезируете звезды на 8 генерации, упомянули, что должна получиться 700-лучевая звезда, вот как получилась цифра 700, если до этого должно было получиться меньше иницирующих центров? Может быть, не стоит упоминать в докладе конкретную цифру, если их нельзя посчитать по спектру, полученному с использованием диффузионной фильтрации?

Второй вопрос, который всегда интересовал в вашей работе, квалификация нашей группы ЯМР очень высока и вот в связи с этим вопрос, а возможно ли оценить разброс по длине лучей в одной молекуле, просто когда вы говорите о молекулярно-массовом распределении – это все-таки усредненное значение по всему, а может получиться так, что в одной молекуле 1 луч длинный, а другой короткий, или это невозможно, можно ли проверить это по данным ЯМР или каким-то методом? В продолжение этого вопроса, по поводу визуализации молекул, это можно посчитать и нарисовать примерное соотношение ядра и оболочки по размеру, грубо говоря, что мы имеем, на разных генерациях ежик или маленькое ядро и длинный луч, насколько оболочка соотносится с размером ядра по расчетам или еще по чему-то, оболочка она очень гибкая, то есть ядро может иметь какую-то жесткость из-за структуры, а оболочка она совсем гибкая, и не выглядит ли это как арбуз или корка арбуза, которая тонким слоем размазана по ядру? То, что нарисовано на последнем рисунке, насколько оно соответствует тому, что есть маленькое ядро и длинные лучи?

Если вы говорите, что размер дендримера 6 нм, а размер самой большой звезды 9 нм, то добавка к радиусу всего 1.5 нм, о каких разных областях можно говорить в этих 1.5 нм, когда само ядро 6 нм? Получается, что это выглядит как арбуз и корка арбуза, поверхностный слой получается меньше, чем ядро?

И последний вопрос у меня по последней части, преимущество основное звезд, что они имеют более низкую вязкость по сравнению с ПДМС, который вы использовали, а что произойдет, если взять ПДМС примерно такой же вязкости ну или полимер, который будет иметь такую же вязкость, как звезды изначально? Когда вы добавляете магнитные частицы, они же могут смешаться с любым кремнийорганическим полимером? Основное преимущество звезд – лучшее диспергирование частиц или лучшая стабильность? Если вы говорите об отклике, если это важно, показатель вязкости, который влияет, то, наверное, надо изначально брать матрицы с одинаковой вязкостью?

Д.х.н. Кузнецов А.А.: Павел, у меня вопрос для общего развития, для анионной полимеризации считается, что инициирование мгновенно происходит, на бутиллитий или на каких-то других полимеризационных системах, что можно сказать, есть ли представление о том, что такой процесс, как образование многолучевой звезды на таких сложных объектах может влиять на скорость и одновременность инициирования? Насколько я понял, если здесь возникают стерические затруднения, так или иначе, уменьшается некая реакционная способность аллильных групп или на стадии литирования, это означает, что уменьшается некая эффективная константа скорости, это означает, что реакция идет не мгновенно, а с меньшей скоростью, это означает, что инициирование может происходить не только в первую секунду, а во вторую и 123-ю. Если инициирование не одновременно, с другой стороны, то можно ожидать от анионной полимеризации, что ее главное преимущество – монодисперсность, одновременный рост всех лучей от центра – уходит. Что-то можно сказать в этом отношении, приведет ли эта реакция либо на стадии литирования, либо на стадии роста цепи во времени, меняется ли число активных центров, что можно сказать по этому поводу, и как это может влиять на результаты?

Что можно ожидать от неодновременности инициирования? Вот вопрос, собственно, такой, потому что вся красота метода заключается в том, что получается одновременный рост, единовременный рост, и поэтому именно анионная полимеризация дает такие вот замечательные узкодисперсные продукты. Представить себе, что бутиллитий добавляется в систему постепенно, не сразу, как все делают, а постепенно, в течение 44 часов, ведь есть константа скорости, есть выход продукта, который пропорционален начальной скорости, в данном случае, получается, что молекулярная масса той цепи, которая инициирована на 44 минуте меньше, чем на первой минуте, вот что меня волнует. Не вносит ли это принципиально важный аспект для монодисперсных веществ, потому что, как мне кажется, в большом количестве лучей, там есть второй механизм, когда вот эта неравномерность лучей она выравнивается, скрадывает тот эффект, о котором я сейчас говорю? Есть ли мысли на этот счет?

И еще второй вопрос: во втором выводе слово «статистический», поясните, пожалуйста, что там имеется в виду?

Вопрос терминологии, при чем тут статистика, может быть, это не очень удачный вариант названия, может, лучше «полимодалный»? Лучше подумайте, «статистический» не годится.

Чл.-корр. РАН д.х.н. Пономаренко С.А.: Вот что касается этих экспериментов с магнитореологическими жидкостями, можно показать слайд, где у вас результаты? Правильно ли я понимаю, что изначальная вязкость, конечно, разная, в несколько раз отличается, но конечный результат он практически не отличается, он на 6 порядков больше? Вопрос, собственно, в чем, то, что изначальная разность, как это сказывается на результатах? Насколько эффект со звездообразным полимером больше, чем с линейным?

Чл.-корр. РАН д.х.н. Чвалун С.Н.: Во-первых, Павел, хотел бы пояснить, очень важно, чтобы жидкость без магнитного поля была реально очень невязкой жидкостью, то есть, она должна протекать через каналы и т.д., поэтому, когда вы включаете поле и вязкость у вас, предположим, вязкость или предел текучести, получается одинаковый, то важно, с какого места вы стартовали, поэтому, естественно преимущество звездообразных перед линейными, что вы стартуете с очень низкой вязкости, а заканчиваете на очень высокой, но мой вопрос в чем состоит, это пояснение по поводу вопроса Олега, у меня вопрос, какой состав этот, 70, 75, 80, сколько это магнитных частиц у вас? Какое, массовое, объемное?

То есть, 80% у вас массовых магнитных частиц? Много очень. И то есть, реально исходно, это все-таки не жидкость, а паста? А пробовали делать с более низким содержанием, чтобы именно не паста, а жидкость была?

А теперь вопрос вот у меня по поводу мезофазы и прочих вещей. Так все-таки, почему только на одном образце? Почему вот только здесь?

Следующий вопрос будет, почему на длине луча 87 звеньев мезофаза есть, а на 114 нет?

Еще один вопрос: все-таки контроль равнодлинности ветвей, как его можно осуществить, насколько уверенно вы говорите, что у меня ветвь 87 звеньев, какая полидисперсность у этих 128 ветвей? Я вполне могу представить комету, у которой все ветви преимущественно длинные и много коротких, как вы контролируете равнодлинность ветвей?

В обсуждении приняли участие:

Чл.-корр. РАН д.х.н. Чвалун С.Н.: Мне кажется, часть с рентгеном немного провисает, и я бы убрал рентген до будущих времен, для отдельного обсуждения, из доклада бы убрал, потому что он вызывает больше вопросов, чем что-то объясняет.

Д.х.н., академик РАН Музафаров А.М.: По поводу равномерности, это не тезис, Павел, это анионная полимеризация, это к вопросу о дискуссии, которую пытался организовать Александр Алексеевич, но вы не поняли его вопроса, это не тезис, это одно из положений анионной полимеризации, что все центры имеют равную активность, почему мы изначально заложили в этот подход заложили полилитиевые центры с экранированными центрами, с тем, чтобы предвосхитить их агрегацию, чтобы все центры были в одинаковом положении, вот на этом постулате построена анионная полимеризация, что инициирование проходит мгновенно и все центры имеют равную активность. То есть, это не тезис, а основное положение анионной полимеризации, и если

оно соблюдается, то тогда у нас все лучи имеют одинаковую длину. И подтверждение этого тезиса вы можете посмотреть вот в этой колонке – показатель полидисперсности, дисперсность сохраняется очень узкой. Если бы у нас была комета, как говорит Сергей Николаевич, который экстраполирует, что самый крайний случай – один центр прореагировал, все остальные спят, то в этом случае у нас были бы совсем другие вязкостные показатели, то, что мы показываем, что вязкость у этих систем очень низкая, и специфика и основной результат работы Павла заключается как раз в том, что впервые исследована реология этих систем в блоке, и показано, что они ничем не отличаются по своему реологическому поведению от линейных систем, за исключением того, что значения вязкости за счет глобулярной формы очень низкие, а энергия активации определяется именно природой луча, а не ядром. Вот это вот самый важный вывод. Возвращаясь к анионной полимеризации, совершенно неслучайно мы настояли на восьмой генерации, как раз показать, что если у вас нарушается нормальное экранирование центра, если у вас полилитиевые системы не сформированы должным образом, то вот тогда вы имеете то, что вы имеете – ту самую кашу, что Павел вам показал, которую он фракционировал и так далее. Та часть, которая инициатор, она получилась более плотной и более упорядоченной, при внимательном рассмотрении АСМ картинок, это видно, что в данном случае это уже скорее наногелевые системы, вот видите, там такое упорядочение очень выраженное явственное, в правом нижнем углу. Поэтому вот, собственно, вся соль этого эксперимента с восьмой генерацией, она была сделана для того, чтобы показать, что во всех остальных случаях анионная полимеризация работает идеально не по тезису, Павел, а что вы соблюли все основные условия, чтобы центры имели равную активность. В случае, если условие нарушается, основной постулат нарушается, вот что у нас бывает, для этого мы вынули эту систему и включили ее в диссертационную работу и взяли ее в рассмотрение. Было очевидно, что так оно и будет, что на каком-то моменте мы придем, что мы не сможем нормально изолировать центры друг от друга. Поэтому, вот это вот важно.

По поводу вязкости, то, что Олег говорил, я считаю, что магнитную часть вообще надо очень резко сократить, это не ваша работа, просто показать разницу в магнитном отклике и объяснить, чем он вызван. Важно продемонстрировать уникальность данной матрицы вот в таком применении, не более того.

По поводу контроля числа центров с помощью ЯМР, это невозможно, но это и не нужно, потому что, если вы соблюдаете нормальное формирование центров, доказательством является узкая дисперсность, нельзя предположить, что неодинаковые центры одинаково распределены по всем дендримерам, обязательно было бы какое-то распределение.

По поводу рентгена я согласен с Сергеем Николаевичем, совершенно очевидно, что в работах Новожилова и у Павла немного разные предтечи высушивания и находятся в разной форме метастабильного состояния. И на реологии это видно, что стоит вывести из исходного состояния, система не сразу в него возвращается, через очень длительное время. На звездах надо проделать ту же самую работу, что и на дендримерах, перевести их из случайных агрегатов в упорядоченную форму, думаю, что этот вариант совместного эксперимента в парах растворителя.

Много замечаний по докладу прозвучало, он будет трансформирован, сокращен, немного будут разные акценты, в частности, реологическая часть будет сокращена, я согласен с тем, что надо рентген просто упомянуть, что эксперименты такие были сделаны, но ничего не было обнаружено, что говорит о том, что система находится в неравновесном состоянии. Так что мы должны рекомендовать работу к защите в таком виде, с учетом сделанных замечаний, возражений нет?

Чл.-корр. РАН д.х.н. Пономаренко С.А.: Возражений нет.

Д.х.н. Кузнецов А.А.: Надо рекомендовать, конечно.

Д.х.н., академик РАН Музафаров А.М.: По объему работа титаническая несмотря на то, что схемы все известны, но это никоим образом не облегчает огромную работу по синтезу, а Павел синтезировал все своими руками, от начала до конца, никто не давал ему готовых молекул, он все это, начиная с дендримеров, и заканчивая с экранированными вариантами. Единственное, что я не прокомментировал, что Алексей Александрович говорил, что ГПХ берут полистирольные, оно никаким образом не характеризует молекулярную массу. Что касается светорассеяния, нужно, чтобы там работал специалист.

Чл.-корр. РАН д.х.н. Пономаренко С.А.: Да, возможно, не стоит показывать данные по светорассеянию.

Д.х.н., академик РАН Музафаров А.М.: Мы обязуемся проделать эту работу, учесть все замечания, и думаю, что в финальной версии работа достойна защиты. Сам диссертант весь этот труд проделал совершенно с нечеловеческим терпением и скрупулезностью, в этом плане я считаю, что не вопрос. Другое дело, у меня такое ощущение, что к самой защите Павел наконец будет понимать и значение своей работы, и в качестве образовательной составляющей ему пришлось освоить много методов, пришлось вникнуть в литературную полемику, потому что самый главный тезис на самом деле – в литературе преобладает мнение, что звезды текут как коллоиды, а мы показываем, что они текут как молекулярные системы, вот это самый важный аспект всей этой работы. Все синтетические подходы были более-менее известны, но, как всегда, у нас на таких системах образца ровно столько, чтобы его идентифицировать, и Павел получил достаточное количества образца, чтобы провести измерения в блоке, которые являются основными достижениями этой работы.

Тема диссертации была утверждена на заседании Ученого совета Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (Протокол № 16 от 17.09.21) Диссертационная работа выполнена в институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

Диссертационная работа является исследованием, в котором впервые были измерены реологические характеристики рядов звездообразных ПДМС с карбосилановым ядром в блоке, а именно, установлено, что характер течения полимеров с ростом числа лучей изменяется от ньютоновского при $f=8$ и $f=32$ до псевдопластического при $f=128$. Также показано, что дальнейшее наращивание числа лучей при сохранении регулярности структуры звезды на основе полилитиевых инициаторов невозможно. Дендример G8 является пороговым для получения макроинициаторов по данной схеме, высокая

плотность внешнего слоя в этом случае приводит к появлению недоступных терминальных групп, что приводит к значительным отклонениям от заданной структуры макроинициатора. Анионная полимеризация с его использованием приводит к получению звездообразного ПДМС с низким выходом. Помимо этого, были определены величины $E_{\text{акт}}$ вязкого течения (16-19 кДж/моль) расплавов двух гомологических рядов звездообразных ПДМС, изменение параметров звезд в рассматриваемых пределах практически не влияет на эту величину, т.е. механизм их течения определяется природой лучей ПДМС ($E_{\text{акт}} = 15$ кДж/моль), а влияние ядра проявляется в минимальной степени. Этот факт свидетельствует о молекулярном характере течения многолучевой ПДМС звезды, в отличие от коллоидного, который наблюдался для их полиэтиленоксидных аналогов. Также был продемонстрирован потенциал практического применения ПДМС-звезд на примере их использования в качестве дисперсной среды с карбонильным железом в сравнении с МРЖ на основе линейного ПДМС. Было найдено, что начальная вязкость МРЖ на основе звездообразного ПДМС ниже, чем у линейного аналога, в связи с чем относительный магнитный отклик у данной МРЖ выше. Тангенс угла механических потерь в данных композициях изменяется в пределах трех порядков в отсутствие механического поля и при $V=1$ Тл, что позволяет регулировать демпфирующие свойства МРЖ в более широких пределах по сравнению с традиционными линейными ПДМС.

Основные результаты диссертации были представлены на 6 всероссийских и международных конференциях различного уровня в виде стендовых докладов: International Conference «Modern Trends In Dendrimer Chemistry And Applications» (1-4 октября, 2017, Москва, Россия); XIV Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение» (3–6 июня, 2018, Москва, Россия); 9th European Silicon Days (9-12 Сентября 2018, Саарбрюккен, Германия); VII Бакеевская конференция «Макромолекулярные объекты и полимерные нанокompозиты» (7-12 октября, 2018, Москва, Россия); 12th International Workshop on Silicon-Based Polymers (ISPO 19) (21-25 июля, 2019, Кирю, Япония); International Conference «Chemistry of organoelement Compounds and Polymers 2019» (18-22 ноября, 2019, Москва, Россия).

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в реферируемых журналах, которые индексируются в базе данных Web of Science. При подготовке статей Тихонов П.А. участвовал в постановке задач, проведении экспериментальных работ, анализе полученных результатов и написании научных публикаций.

ПОСТАНОВИЛИ:

1. Рекомендовать диссертационную работу Тихонова П.А. «Синтез и свойства полидиметилсилоксановых звезд на основе карбосилановых дендримеров различных генераций» к защите на диссертационном совете Д 24.1.116.01 при ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 "Высокомолекулярные соединения (химические науки)".
2. Предложить в качестве официальных оппонентов:
Д.х.н. Гринголец Марию Леонидовну (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва);

Д.ф.-м.н. Филиппова Александра Павловича (Институт высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН), г. Санкт-Петербург).

3. Предложить в качестве ведущей организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), г. Москва.

Председатель коллоквиума лаб. № 1,
Акад. РАН, д.х.н.



Музафаров А.М.

Секретарь коллоквиума,
К.х.н.



Калинина А.А.