

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. № 5

О присуждении Тихонову Павлу Александровичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и свойства полидиметилсилоксановых звезд на основе карбосилановых дендримеров различных поколений» 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 Тихонов Павел Александрович 1992 г.р., в 2016 г. с отличием окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» (119454 г. Москва, проспект Вернадского, дом 78). С 2016 г по 2020г проходил обучение в аспирантуре ИСПМ РАН. Кандидатский минимум был сдан в 2017-2019 годах. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ 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 ИСПМ РАН.

**Официальные оппоненты:**

**Филиппов Александр Павлович**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, руководитель Лаборатории молекулярной физики полимеров ФГБУН «Института высокомолекулярных соединений» РАН, г. Санкт-Петербург;

**Грингольц Мария Леонидовна**, доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений ФГБУН «Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» РАН, г. Москва. На момент назначения (07.04.2022 г.) официальным оппонентом по диссертации Тихонова П.А. Грингольц М.Л. не являлась членом экспертного совета ВАК. Копия приказа о включении в экспертный совет ВАК прилагается.

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, заслуженным деятелем науки, 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 Тихонова П.А. является актуальным исследованием в контексте перехода от хорошо изученных линейных полимеров к полимерам необычной разветвленной топологии, что может привести в полисилоксаны новые полезные свойства и за счет этого существенно расширить области их применения.

Научная новизна работы 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.

В отзыве ведущей организации высказаны 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 литиирования, 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 характеризуется 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.

Работа 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 магнитнореологических жидкостей с улучшенными характеристиками. Результаты работы, несомненно, имеют высокую научную и практическую значимость. Автореферат работы полностью отражает содержание работы.

Таким образом, диссертационная работа П.А. Тихонова «Синтез и свойства полидиметилсилоксановых звезд на основе карбосилановых дендримеров различных генераций» 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).

На автореферат поступило 3 отзыва.

1. Отзыв к.т.н., начальника лаборатории №44 Государственного научного центра РФ АО «ГНИИХТЭОС» Ершова Олега Леонидовича положительный. Содержит следующие замечания:
  - На странице 19 в таблице 4 присутствует колонка с величинами  $g'$  для звездообразных объектов, комментарии к которой в дальнейшем объяснении результатов отсутствуют. Вероятно, речь идет о так называемом факторе ветвления, было бы уместно дать комментарий по поводу его изменения с увеличением количества лучей.
  - На странице 24 в тексте автореферата говорится о «возникновении предела текучести в магнитном поле у полученных композиций»,
  - однако, данных о его значениях для разных МРЖ из приведенных

кривых течения не наблюдается. Нужно предоставить конкретные данные, если таковые имеются.

2. Отзыв к.х.н., ведущего научного сотрудника лаборатории полимерных мембран Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук Борисова Ильи Леонидовича. Положительный, замечаний не содержит.
3. Отзыв к.х.н., старшего научного сотрудника, заведующего лабораторией высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук Сапожникова Дмитрия Александровича положительный, замечаний не содержит.

По материалам диссертации П.А. Тихонова опубликовано 4 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. Synthesis and rheological properties of star-shaped polydimethylsiloxanes based on carbosilane dendrimers / P. A. Tikhonov, N. G. Vasilenko, G. V. Cherkaev [et al.] // Mendeleev Communications. – 2019. – V. 29, № 6. – P. 625–627. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.11.006>. IF = 2.010
2. Multiarm Star-Shaped Polydimethylsiloxanes with a Dendritic Branching Center / P. A. Tikhonov, N. G. Vasilenko, M. O. Gallyamov [et al.] // Molecules. – 2021. – V. 26, № 11. – P. 3280. <https://doi.org/10.3390/molecules26113280>. IF = 4.411.
3. Magnetorheological Fluids Based on Star-Shaped and Linear Polydimethylsiloxanes / S. A. Kostrov, P. A. Tikhonov, A. M. Muzafarov, E.

Yu. Kramarenko // Polymer Science, Series A. – 2021. – Vol. 63. – №. 3. – P. 296–306. <https://doi.org/10.1134/S0965545X2103007X>. IF = 1.206.

4. Tikhonov P. A. Multiarm Star Polymers. Fundamental Aspects. A Review / P. A. Tikhonov, N. G. Vasilenko, A. M. Muzafarov // Doklady Chemistry. – 2021. – Vol. 496. – № 1. – P. 1–17. <https://doi.org/10.1134/S001250082101002X>. IF = 0.636.

Диссертационная работа является развитием исследований по синтезу и изучению свойств различных модификаций карбосилановых дендримеров, 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 и углеводородных циклических высокомолекулярных соединений.

Диссертационная работа Тихонова П. А. направлена на синтез серии мультилучевых звездообразных полидиметилсилоксанов с карбосилановым дендримером в ядре и исследование зависимости их реологических и термических характеристик от структурных факторов: числа лучей, которое зависит от номера генерации дендримера, а также от длины лучей в системах на основе карбосилановых дендримеров 6-й генерации.

**Актуальность темы.** Силиконы, благодаря своему химическому строению, обладают уникальным набором свойств, определяющим их широкое применение в самых различных областях, от авиации и строительства до медицины и сельского хозяйства. В последнее время сформировалось самостоятельное перспективное направление, связанное с синтезом и исследованием кремнийорганических полимеров новых топологических типов, в частности полимеров сильно разветвленной, дендритной и звездообразной структуры, Переход от линейной к звездообразной структуре макромолекул создает широкие возможности для молекулярного дизайна, так как при этом возникает сразу несколько новых структурных параметров.

В данной работе синтезированы звездообразные макромолекулы на

основе ядер дендримерной структуры разных генераций. Это стало возможным благодаря проведенной ранее в ИСПМ РАН разработке доступных стратегий синтеза подобных дендримерных разветвляющих центров и многолучевых систем на их основе с приемлемой степенью контроля числа лучей в конечной молекуле звездообразного полимера. Число лучей  $f$ , также, как и их длина, структура и функциональность ядра являются важными характеристиками, определяющими конечные свойства получаемого продукта. Подавляющая часть публикаций в области звездообразных полимеров касается случаев, в которых и ядро, и лучи звездообразных полимеров имеют органическую природу. Звездообразным полисилоксановым системам отведено значительно меньшее число исследований, при этом они касаются, в основном, малолучевых звезд, свойства которых отличаются от линейных объектов в меньшей степени. Диссертационная работа Тихонова П.А. предпринята для выявления влияния длины лучей и их числа, определяемого генерацией исходного карбосиланового дендримера в ядре звезды, на реологические и термические характеристики, синтез и систематическое исследование свойств гомологических рядов многолучевых звезд с регулируемыми параметрами молекулярной структуры. Таким образом, тематика диссертационной работы Тихонова П.А. находится в русле современного научного направления, поэтому она безусловно актуальна.

**Целью** диссертационной работы являлись синтез систематических серий звездообразных полидиметилсилоксанов с различными числом и длиной лучей и дендримерным ядром в качестве центра ветвления и выяснение влияния их структурных характеристик на термические и реологические свойства.

**Научная новизна** проведенных исследований. Впервые синтезированы два гомологических ряда звездообразных полидиметилсилоксанов: первый – с 8, 32 и 128 лучами приблизительно одинаковой длины в 60 силоксановых звеньев, второй – с фиксированным числом лучей – 128 и различной их длиной в 33, 59, 87 и 114 силоксановых звеньев, чистота и строение которых подтверждены методами ГПХ и  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопии. Впервые показано, что увеличение числа лучей при сохранении регулярности структуры звезды на основе полилитиевых инициаторов выше 8-й генерации карбосиланового дендримера невозможно из-за того, что высокая плотность внешнего слоя



приводит к появлению недоступных терминальных групп, что приводит к значительным отклонениям от заданной структуры. Анионная полимеризация с использованием такого макроинициатора приводит к получению звездообразного ПДМС полимодального строения с низким выходом. Впервые исследованы реологические характеристики звездообразных ПДМС в блоке, из которых видно, что в ряду звездообразных ПДМС с различным количеством и равной длиной лучей характер течения полимеров с ростом числа лучей изменяется от ньютоновского при  $f = 8$  и  $f = 32$  до псевдопластичного при  $f = 128$ . Определены величины энергии активации вязкого течения ( $E_a = 16-19$  кДж/моль) расплавов двух гомологических рядов звездообразных ПДМС, что близко к значениям  $E_a$  для линейного ПДМС - 15 кДж/моль. Установлено, что изменение структуры ядра звезд в рассматриваемых пределах практически не влияет на  $E_a$ . Этот факт свидетельствует о молекулярном характере течения многолучевой ПДМС звезды, в отличие от коллоидного, который наблюдался для их органических аналогов.

**Практическая значимость работы.** Продемонстрирован большой потенциал практического применения ПДМС-звезд на примере их использования в качестве дисперсной среды магнитореологической жидкости 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 при  $B = 1$  Тл, что позволяет регулировать демпфирующие свойства МРЖ в более широких пределах по сравнению с традиционными линейными ПДМС.

Диссертационный совет считает, что диссертация Тихонова П.А. 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 Тихонову Павлу Александровичу 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.