

О Т З Ы В

официального оппонента

о диссертационной работе Щербины Максима Анатольевича
«Структура и фазовые превращения
низкоразмерных самоорганизующихся систем различной симметрии»,
представленной на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук
по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Создание новых полимерных материалов с контролируемыми свойствами требует не только разработки новых и усовершенствования существующих методов синтеза, но и доскональных знаний внутри- и межмолекулярной организации макромолекул. Для современной науки о высокомолекулярных соединениях характерен постоянно усиливающийся интерес к веществам, физико-химические характеристики которых можно регулировать путем слабых внешних воздействий. Такие «умные» полимеры и материалы на их основе находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности: в медицине и биоприложениях, при решении экологических проблем, в добывающих отраслях, в военных технологиях, в микроэлектронике, в сельском хозяйстве и т.д. При создании «умных» полимерных материалов используются процессы самоорганизации макромолекул и их самосборки в надмолекулярные структуры. Соответственно, необходимо расширение фундаментальных представлений об этих процессах, прежде всего установление влияния на молекулярное распознавание химического строения полимера и слабых нековалентных взаимодействий между структурными элементами полимерного материала. Последние в свою очередь сильно зависят от внешних условий, таких как температура, ионная сила раствора, механические и электромагнитные воздействия. Сказанное определяет **актуальность и практическую значимость** диссертационной работы Щербины М.А., в которой предпринята успешная попытка по установлению корреляции структура мезогенных групп макромолекул – характер нековалентных взаимодействий – фазовое поведение полимерной системы.

Не вызывает сомнения **научная новизна** рассматриваемой диссертационной работы. Не в последнюю очередь это определяется выбором объектов исследования. Автором проведены систематические исследования нескольких различных классов соединений, способных к образованию жидкокристаллических фаз разного типа. При этом представляется важным, что внутри каждого класса анализируется влияние

незначительных последовательных изменений химического строения и размеров мезогенных групп на характер самоорганизации и параметры формирующихся супрамолекулярных структур.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы по теме исследований, экспериментальной части, семи глав, в которых обсуждаются и анализируются полученные результаты, заключения и выводов, списка сокращений и условных обозначений. Объем работы – 456 страниц. Иллюстративный материал представлен на 140 рисунках, на 9 схемах и в 14 таблицах. Список цитируемой литературы содержит 456 наименований.

Как и требуется в диссертационной работе, во *введении* сформулированы актуальность проблемы, цель работы, ее научная новизна и практическая значимость, а также представлены позиции, 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* излагаются и анализируются работы по теме диссертации. При этом автор подробно анализирует процессы самосборки и самоорганизации, приводя большое количество конкретных примеров. Отдельно хочется отметить стремление автора показать влияние строения, размеров и формы мезогенных фрагментов на фазовое поведение полимеров, в частности на тип формируемых мезофаз. Из текста литературного обзора следует, что автор является высококвалифицированным специалистом в физической химии жидкокристаллических высокомолекулярных соединений. Безусловным достоинством литературного обзора является то, что автору удалось в нем органично сформулировать конкретные задачи выполняемой работы. Представленный обзор литературы несомненно, имеет самостоятельную ценность и представляет интерес для исследователей, работающих в области мезогенных полимеров.

В *экспериментальной части* прежде всего описаны изученные соединения. Поражает очень большое количество исследованных объектов, что в итоге позволило автору надежно проследить взаимосвязь «структура-свойства». Отдельного внимания заслуживает раздел, посвященный использованным экспериментальным методам и подходам. Автор не только дает информацию о методике эксперимента и использованном оборудовании, но и подробно и квалифицированно описывает

теоретические основы методов, что особенно важно в случае новых или уникальных методик, таких как реконструкция электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов, рентгеновская рефлектометрия и дифракция в скользящих углах отражения.

В *главе 1* исследована самосборка производных галловой кислоты с различной длиной алифатических окончаний, при анализировалось поведение как свободных дендронов, так и привитых к полиметакрилатной цепи. Автором доказано, что устойчивость термотропных жидкокристаллических фаз в этих соединениях определяется энергией взаимодействия между жесткими ароматическими группировками и алифатической матрицей.

Во *второй главе* проанализировано фазовое поведение материалов на основе симметричной и несимметричной бензолсульфоновой кислоты. Исследовано более двадцати соединений, отличающихся величиной, положением и химической природой фокальной группы, а также длиной и структурой алифатических. Среди полученных результатов хотелось бы отметить следующие. Автор представил механизм перехода порядок-беспорядок в 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонате цезия, т.е. перехода, перспективного для конструирования ион-селективных мембран с терморегулируемой шириной каналов. Автором показано, что незначительное изменение химической структуры исследованных соединений часто сопровождается существенным изменением в фазовом поведении. Например, различие в частичных объемах мезогенных групп и алкильных окончаний дендронов приводит к разной кривизне поверхности раздела при микрофазном разделении ароматических и алифатических частей. При анализе фазовых диаграмм 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонатов щелочных металлов установлено, что увеличение размера катиона приводит к тому, что форма мезогенной группы становится более усеченной, и, соответственно, для таких дендронов более выгодной становится формирование колончатых структур и двумерных гексагональных мезофаз. Увеличение размера катиона также повышает температуру перехода в кубическую мезофазу типа пластического кристалла. Представляется важным заключение о том, что взаимодействие ионных пар в центре супрамолекулярных агрегатов определяет их структуру, а фазовое поведение обусловлено формой дендронов.

В третьей *главе 3* рассмотрена двухступенчатая самосборка в производных [7]-гетерогелицена с длинными алифатическими заместителями. Установлено, что молекулы образуют геликоидальные агрегаты, которые формируют супрамолекулярные агрегаты, причем при сборке последних происходит отбор оптических изомеров.

Четвертая глава посвящена анализу самоорганизации без самосборки, для чего исследованы полидиалкоксифосфазены с различной длиной боковых заместителей. Показано, что энтальпия и энтропия обычного плавления при высоких температурах возрастают с увеличением длины боковой группы. Пожалуй, наиболее существенный вывод данной главы состоит в том, что формирующаяся в полидиалкоксифосфазенах колончатая мезофаза является типичным примером ротационно разупорядоченных мезофаз в полимерных системах. В таких фазах дальний порядок положения длинных осей макромолекул сочетается со свободой вращения последних вокруг этих осей.

В *главе 5* рассмотрено влияние условий кристаллизации на форму полимерных монокристаллов. Выявленные для изученных полимеров особенности формы монокристаллов автор объясняет различием в скорости распространения растущего слоя в двух направлениях. При этом показано, что уже для кристаллов размером 0.1 мкм неэллиптические отклонения фактически не наблюдаются, и для расчетов можно пренебречь этими отклонениями, что существенно при моделировании формы полимерных монокристаллов.

В *шестой главе* рассмотрены пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе α, α' -диалкилкватротиофена различной архитектуры. В данной главе установлено, что параметры перехода материала в изотропное состояние определяется кристаллическая упаковка олиготиофеновых фрагментов. В частности, нарушение кристаллической решетки приводит к изменению температуры плавления. Поэтому снижение данной температуры при переходе от димеров к тетрамерам обусловлено объяснено ролью точки ветвления как центра, образующего дефекты структуры. Интересным представляется заключение, что хорошие полупроводниковые свойства материалов на основе производных α, α' -диалкилолиготиофена обусловлены формированием смектических структур, в которых чередуются слои кристаллитов, сформированных олиготиофеновыми фрагментами, и области, насыщенные

алифатическими окончаниями. Кроме того, доказано, что метод Ленгмюра-Блоджетт более продуктивен для приготовления высокоупорядоченных монослоев кремнийорганических функционализированных квинкветиофенов по сравнению с поливом подложки.

В *главе 7* также анализируются свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт, полученных с использованием гемицианиновых красителей. Обнаружено происходящие двухстадийно формирование нового типа агрегатов в ленгмюровском слое: на первой стадии образование агрегатов сопровождается ингибированием флуоресценции мономеров, а на второй стадии формируются эксимеры.

К диссертации есть несколько *замечаний и вопросов*.

1. Можно ли считать полимерами соединения со степенью полимеризации 13 – 15 (Таблица 1)? Скорее эти соединения являются олигомерами, свойства которых могут зависеть от молекулярной массы. Что можно сказать о влиянии молекулярной массы на свойства рассматриваемых соединений?
2. Как экспериментально определяли количество концевых групп в молекулах и молекулярную массу дендримеров на основе на основе α, α' -диалкилкватротиофена (Таблица 3)?
3. Теплофизический анализ проводился при скорости нагревания/охлаждения 10 или 20 °С/мин. Не слишком ли велика скорость изменения температуры? Как от этой скорости зависели измеряемые параметры?
4. На стр. 100 указано, что «при более коротком алифатическом фрагменте ($n = 8$) образования колончатой фазы вообще не наблюдалось». К сожалению автор не поясняет, почему так происходит. Кроме того, представляется интересным, проявляется ли в данном случае эффект четности?
5. В чем причина того, что «...частичное фторирование алкильных окончаний оказывают стабилизирующее воздействие на температурную область существования разупорядоченной колончатой гексагональной f_h фазы (стр. 115)?
6. В разделе 2.4 показано, что длительный отжиг часто сопровождается изменением фазового поведения. В чем причина этого? Что изменяется при отжиге на «молекулярном» уровне?

7. На стр. 227 написано: «Поскольку предполагается, что длинные алифатические окончания разупорядочены и, соответственно, не вносят значительного вклада в дифракционную картину рассеяния, в дальнейших расчетах их заменяли метильными группами.» Насколько справедливо используемое приближение? Обычно гибкие цепочки в жидкокристаллической фазе характеризуются заметной упорядоченностью.
8. Следует отметить, что диссертация хорошо оформлена, содержит удобный для лучшего понимания текста иллюстративный материал. При этом в диссертации достаточно много число опечаток и оговорок:
- это иногда затрудняет понимание текста (например, на стр. 255 – 256);
 - текст на стр. 97 повторяет предыдущий;
 - на стр. 198 (первые три строки) пропущен фрагмент текста;
 - точно также фрагмент текста пропущен на стр. 338;
 - не всегда описывают вводимые переменные;
- и т.д.

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

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 Щербины М.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, предлагаемые объяснения представляются обоснованными. Полученные результаты надежны, а **выводы**, сделанные на их основе, убедительны.

По материалам диссертации соискатель имеет 134 работы, из них 47 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в российских и международных базах данных (РИНЦ, Web of Science, Scopus) и рекомендованных

Высшей аттестационной комиссией Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Доклады представлены на ведущих конференциях по теме исследований. Опубликованные работы отражают основные результаты, являющиеся предметом защиты.

Задачи, поставленные и решенные в данной диссертационной работе, несомненно, актуальны и обладают как практической, так и теоретической значимостью. Диссертация по актуальности, научной новизне и практической значимости полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к докторским диссертациям.

Диссертационная работа Щербины Максима Анатольевича отвечает всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в соответствии с п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции Постановления Правительства РФ № 335 от 21.04.2016.

Автор диссертационной работы Щербина Максим Анатольевич заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

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),

19.05.2022

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

