

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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

Диссертационная работа Щербины Максима Анатольевича по теме «Структура и фазовые превращения низкоразмерных самоорганизующихся систем различной симметрии» посвящена кристаллографии низкоразмерных самоорганизующихся систем и обладает значительной практической значимостью с точки зрения создания умных функциональных материалов на основе самоорганизующихся систем различной природы (двумерные и трехмерные мезофазы, сформированные жесткими секторообразными и конусообразными агрегатами, ленгмюровские монослои, стабилизированные частичной кристаллизацией, и т.п.).

Автор проделал огромный объем работы, и в результате получил ряд важных для науки выводов, в том числе:

1. Основными факторами, определяющими самоорганизацию жестких секторообразных дендронов и, соответственно, форму самоорганизующихся супрамолекулярных агрегатов, являются форма мезогенной молекулы и ее специфические взаимодействия, при этом размер фокальной группы определяет в первую очередь фазовое поведение системы, в то время как ее химическая природа влияет на структуру образующихся супрамолекулярных агрегатов и их температурную стабильность.
2. Переход из упорядоченной в неупорядоченную колончатую фазу в соединениях на основе галловой кислоты является кооперативным процессом, включающим последовательное «плавление» алифатических окончаний и мезогенных групп. Изотропизация полиметакрилатов с объемными заместителями происходит при одном и том же критическом размере колонн, устойчивость которых определяется взаимодействием между мезогенными группами и матрицей алкильных окончаний.
3. В соединениях на основе галловой кислоты с частично фторированными алкильными окончаниями при температурах, близких к температуре изотропизации, наблюдается переход от неупорядоченной колончатой к кубической биконтинуальной гироидной фазе симметрии $1a\bar{3}d$. Между неупорядоченной колончатой и гироидной фазами существуют эпитаксиальные соотношения: направление осей цилиндров совпадает с направлением (111) в кубической решетке. Гироидная фаза метастабильна и не исчезает при охлаждении вплоть до комнатной температуры.
4. Основные изменения при переходе порядок-беспорядок в соединениях на основе симметричной и несимметричной бензолсульфоновой кислоты испытывают центры колончатых супрамолекулярных агрегатов. При комнатной температуре в центрах колонн существуют «каналы» – области сравнительно низкой электронной плотности диаметром 8.66 Å, окруженные областями высокой электронной плотности, представленные бензолсульфоновыми ароматическими группами. При повышении температуры увеличение тепловых колебаний дендронов приводит к разрушению такого упорядочения и, соответственно, к закрытию центральных каналов, которое определяет по крайней мере 65 % скачка диаметра колонн при переходе порядок-беспорядок в 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонате цезия.

5. Молекулы воды участвуют в стабилизации цилиндров упорядоченной колончатой мезофазы. При их отсутствии понижение температуры из области неупорядоченной колончатой фазы не приводит к переходу беспорядок-порядок внутри цилиндров.
6. Геликоидальные молекулы на основе [7]-гетерогелицена способны к двухуровневой самоорганизации – шесть отдельных молекул формируют спиральные агрегаты первого уровня, которые образуют супрамолекулярные колонны симметрии 13_2 . Спиральные симметрии агрегатов разного уровня значительно различаются.
7. Поведение колончатой мезофазы, формирующейся в полидиалкоксифосфазенах с различной длиной боковых алифатических окончаний, связано с взаимодействием двух факторов: межмолекулярным взаимодействием основных цепей полифосфазеновых макромолекул, образованных полярными фосфорно-азотными связями и/или полярными связями $-P-O-C-$ в боковых группах, с одной стороны, и внутри- и межмолекулярным взаимодействием алкильных фрагментов боковых заместителей – с другой. Вклад последнего в свободную энергию системы увеличивается с увеличением длины алкокси-групп, одновременно усиливается и их экранирующий эффект, компенсирующий межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие. Обычное плавление колончатой мезофазы при высоких температурах связано с разрывом межмолекулярных взаимодействий алифатических фрагментов, сопровождающимся соответствующим изменением их степеней свободы (энтропии). Возвратное плавление связано с изменением экранирующего эффекта боковых заместителей.
8. Обнаруженные для ряда полимеров (длинные алканы, полиэтиленоксид, поливинилиденфторид) особенности формы полимерных монокристаллов (искривленные боковые грани, некристаллографические углы между различными плоскостями роста) объясняются тем, что скорости распространения растущего слоя в двух направлениях различаются между собой. Предложенная модификация системы уравнений Мансфилда и ее решение позволяют определить форму фронта роста асимметричных кристаллографических поверхностей.
9. Форма фронта роста отдельной грани и, соответственно, полимерного монокристалла в целом, определяется двумя безразмерными параметрами: отношением скоростей распространения ступеней вправо и влево, а также отношением скорости вторичного зародышеобразования к средней скорости распространения ступени вдоль плоскости роста.
10. В материалах на основе производных α, α' -диалкилолиготиофена формируются слоистые смектические структуры, в которых области, насыщенные алифатическими окончаниями и отличающиеся низкой степенью порядка, чередуются с кристаллитами, составленными из олиготиофеновых фрагментов, характеризующихся кристаллической упаковкой типа «елочка».
11. Структура планарных систем, сформированных соединениями на основе гемицианиновых красителей, – перхлоратом 1-докозил-4- $\{(E)-2-[4-(1,4,7,10\text{-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)фенил}]\text{винил}\}$ пиридина и перхлоратом 4- $\{(E)-2-[4-(1,4\text{-диокса-7,13-дитиа-10-азациклопентадекан-10-ил)-фенил]этилен}\}$ -1-докозилметилпиридина – на поверхности раздела вода-воздух, существенно зависит от состава водной субфазы. Присутствие ионов Ba^{2+} в ней препятствует образованию таких димеров и в дальнейшем определяет ориентацию молекул “голова к голове” в формирующемся слое за счет формирования сэндвичевых комплексов, включающих в себя ион металла и две соседние краун-эфирные групп еще на стадии испарения хлороформа. Образовавшиеся сэндвичевые комплексы и являются прекурсорами эксимеров.

Еще раз отмечу, что работа, несомненно, актуальна, обладает существенной теоретической и практической значимостью. Степень достоверности полученных результатов и выводов обеспечивается использованием в работе комплекса современных методов исследования, воспроизводимостью и согласованностью данных, регистрируемых с помощью независимых методов, применением при обработке и интерпретации результатов измерений стандартных и принятых в мировой научной практике методик и теоретических положений.

Работа состоит из введения, экспериментальной части, семи глав и заключения. Автореферат полностью соответствует основным положениям диссертации и отражает ее содержание материалы, представленные диссертации.

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.

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 пп. 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 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.

Радченко Филипп Станиславович, доктор химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцент (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), профессор кафедры «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет».

Почтовый адрес: 400005, г. Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, дом 28

Телефон: +7-8442-24-80-68

E-mail: radchenko@vstu.ru

Р.С. 06.06.2022.



Подпись Радченко Р.С.
УДОСТОВЕРЯЮ 06 июня 2022
Нач. общего отдела В.А. Антонова