

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Бугакова Мирона Александровича на тему: «Фотоуправляемые жидкокристаллические триблок-сополимеры: синтез, фазовое состояние и фотооптические свойства», по специальности 02.00.06 — высокомолекулярные соединения, химические науки.

Рецензируемая диссертационная работа является логическим продолжением исследований жидкокристаллических (ЖК) полимеров, успешно проводимых на кафедре Высокомолекулярных соединений МГУ. В ней затронуты проблемы, связанные с разработкой методов получения и исследованием свойств fotocувствительных ЖК полимеров, содержащих фотохромные группы (в данном случае азобензолные). ЖК структура таких полимеров обеспечивает анизотропию их физических свойств, а азобензолсодержащие группы, включенные в состав макромолекул, позволяют управлять оптическими свойствами этих соединений с помощью светового воздействия за счет индуцированных ориентационных процессов. Эти свойства fotocувствительных ЖК полимеров в сочетании с технологическими возможностями их переработки в различные типы прочных монолитных материалов (в частности в волокна и пленки) позволяет рассматривать их в качестве «smart» материалов, способных откликаться на соответствующие воздействия электромагнитного поля, и использоваться для создания оптических переключателей и модуляторов для оптоэлектроники и фотоники.

Кроме соответствующих прочностных характеристик преимуществом ЖК полимеров перед низкомолекулярными жидкими кристаллами является возможность сочетания в единой макромолекуле разнообразных функциональных мезогенных групп. Эти группы могут статистически располагаться вдоль полимерной цепи (статистические сополимеры) или блочно – блок-сополимеры. Фоточувствительные (фотохромные) азобензолсодержащие ЖК гомо- и статистические сополимеры изучены достаточно хорошо и результаты этих исследований широко представлены в научной литературе. В тоже время фотохромные ЖК блок-сополимеры является одним из наиболее

привлекательных объектов исследования в области физико-химии полимеров, поскольку они представляют собой типичные гибридные объекты, сочетающие в себе различные молекулярные фрагменты и характеризующиеся сложной гетерогенной фазовой (надмолекулярной) структурой нанометрового диапазона, а также различным ЖК порядком внутри отдельных блоков, внутренняя организация которых регулируется воздействием света. Учет этих двух факторов является очень важным при создании новых перспективных фотоуправляемых ЖК материалов для голографии, фотооптики, литографии т.д.

Таковыми фоточувствительными материалами являются гребнеобразные фотохромные ЖК триблок-сополимеры с ковалентно- и водородно-присоединенными азобензолсодержащими мезогенными группами. Им посвящена диссертационная работа М.А. Бугакова, цель которой – разработка методов синтеза новых типов фотохромных ЖК триблок-сополимеров, содержащих мезогенные группы в каждом субблоке, и установление взаимосвязи между их химическим строением, типом структурной организации, морфологией и характером фотоориентационных процессов, происходящих в их тонких пленках под действием света, и соответственно получение информации о возможном отдельном или совместном управлении субблоками в процессе облучения. Учитывая постоянно растущий интерес к фоточувствительным системам, при такой формулировке основной задачи диссертационной работы ее актуальность не вызывает сомнений.

Работа построена по традиционной схеме: она включает обзор литературы, экспериментальную часть и обсуждение результатов. Обзор литературы с критическим рассмотрением современных публикаций написан хорошо. Он состоит из трех разделов, посвященных рассмотрению методов псевдоживой/контролируемой радикальной полимеризации, имеющимся в литературе данными по синтезу и исследованию структуры и фотооптических свойств азобензолсодержащих гомо- и сополимеров, а также фотохромных (фоточувствительных) блок-сополимеров с ковалентно- и нековалентно-связанными азобензольными группами. Такая структура литературного обзора логична, поскольку значительная часть диссертационной работы посвящена синтезу и фотооптическим свойствам фотохромных ЖК триблок-сополимерам А-

Б-А типа, в которых мезогенные метоксифенилбензоатные группы ковалентно связаны с полимерной цепью (Б-субблок), а мезогенные азобензолсодержащие группы (А-субблоки) присоединялись через ковалентную или водородную связи. Обсуждение полученных экспериментальных результатов представлено в виде пяти разделов, которые по содержанию условно можно разбить на три части, посвященных синтезу, фазовому состоянию и структуре, а также фотохимическим и фотооптическим свойствам ЖК триблок-сополимеров, содержащих фотохромные азобензольные фрагменты.

В первой части автор рассматривает разработанные синтетические подходы и схемы, а также приводит доказательства строения и чистоты полученных блок-сополимеров. Следует отметить, что автор не ограничивается синтезом и изучением только блок-сополимеров. Он расширяет круг исследуемых объектов, синтезируя статистические сополимеры и гомополимеры, содержащие азобензольные фотохромные фрагменты (т.н. модельные соединения), для дальнейшего сопоставления физико-химических и фотохимических свойств всех синтезированных им ЖК полимеров, имеющих различную молекулярную архитектуру.

Важным аспектом данной части работы являются подробное описание нового синтетического подхода для получения фотохромных блок-сополимеров, основанного на двухэтапном подходе по принципу контролируемая полимеризация – контролируемая функционализация, а также детализация условий проведения этого двухстадийного синтеза и доказательство индивидуальности и химической структуры впервые полученных полимеров (<sup>1</sup>H ЯМР и ИК-спектроскопии, ГПХ, поляризационно-оптическая микроскопия). Предложенные в работе новые синтетические схемы позволяют, используя небольшой базовый набор синтезированных блок-сополимеров с реакционноспособными группами, получать, за счет полимераналогичных реакций или образования водородных связей между группами блок-сополимера и низкомолекулярного прекурсора, широкий спектр мезогенсодержащих блок-сополимеров различной молекулярной архитектуры с заданным строением и составом «субблоков», несущих конкретную функциональную «нагрузку». Рассматривая результаты весьма сложной и трудоемкой синтетической части

работы следует отметить ее высокий уровень. Оригинальность метода получения азобензолсодержащих ЖК триблок-сополимеров разного строения, безусловно, демонстрирует высокую квалификацию диссертанта как синтетика.

Изучение фазового поведения и структуры фотохромных ЖК блок-сополимеров и модельных соединений проведено с использованием методов ДСК, поляризационно-оптической микроскопии, рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. По результатам экспериментов было доказано формирование микрофазово-разделенных структур различного типа в полученных триблок-сополимерах, показаны критерии их образования, установлен характер распределения субблоков макромолекул в микросегрегированных структурах и предложены структурно-фазовые модели упаковки в них мезогенных групп.

Фотооптические исследования ЖК блок-сополимеров и модельных соединений проводились как в тонких аморфизованных, так и в ЖК пленках. Диссертантом убедительно показано влияние природы связывания азобензолсодержащих групп (ковалентное или водородное связывание) в триблок-сополимерах на характер их фотоориентации под действием поляризованного света: в случае ковалентного связывания фотохрома наблюдается ориентация только этих групп, а фенилбензоатные группы остаются разупорядоченными. В тоже время для блок-сополимеров с водородно-связанными фотохромами наблюдается кооперативный характер фотоориентации обоих типов мезогенных групп. Одним из важнейших результатов диссертационной работы, безусловно, является продемонстрированная, на примере триблок-сополимеров с ковалентно-присоединенными азобензольными группами, возможность независимого, «адресного» управления ориентацией боковыми группами различной химической природы, расположенными в разных субблоках блок-сополимера, используя последовательные стадии облучения линейно-поляризованным светом и термической обработки. В этом плане результаты, полученные М.А. Бугаковым, следует рассматривать как пионерские,

В заключение отмечу, что представленные в диссертационной работе данные по записи голографических дифракционных решеток на ЖК блок-сополимерах с ковалентно-связанными фотохромами и продемонстрированные

возможности для создания новых материалов для латентной записи информации на основе ЖК блок-сополимеров с водородно-связанными фотохромами, открывают перспективы для разработки нового поколения полимерных материалов применяемых в голографии, фотонике, литографии.

На мой взгляд, в работе нет существенных недостатков; полученные научные результаты работы являются достоверными и новыми. Несколько критических замечаний, приведенных ниже, следует скорее рассматривать как пожелания в дальнейшей работе.

1. Микрофазово-разделенная структура, образуемая триблок-сополимерами, исследована методами просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии. Полученные результаты хотелось бы подтвердить достаточно информативным методом рентгеноструктурного анализа.
2. Азобензольные фрагменты содержат разные заместители в полимерах с ковалентно-присоединенными и водородно-связанными фотохромными группами, что может сказываться на фотоориентационных свойствах, однако это никак не обсуждено в тексте диссертации.
3. В работе изучается поведение фотоориентированных образцов полимеров с водородно-связанными фотохромными группами при отжиге. Однако, нагрев образцов может приводить, во-первых, к разрыву водородной связи вследствие лабильности данной связи, и, во-вторых, к перераспределению азобензольных групп между фотохромными и нефотохромными субблоками, что, вероятно, может сказываться на фотоориентационных свойствах исследуемых триблок-сополимеров.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования М.А. Бугакова и могут быть рассмотрены как пожелания для дальнейшей работы. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Данная диссертационная работа представляет собой завершённое научное исследование, представляющее несомненный интерес для химии и физики полимеров. Результаты работы опубликованы в реферируемых отечественных и зарубежных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых по базе Web of

Science, и докладывались на представительных Российских и Международных конференциях. Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы при проведении научных исследований в области высокомолекулярных соединений в Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Ивановском государственном университете, Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Санкт-Петербургском государственном университете (химический и физический факультеты), Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Институте элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН

Диссертация Бугакова Мирона Александровича «Фотоуправляемые жидкокристаллические триблок-сополимеры: синтез, фазовое состояние и фотооптические свойства», является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для химии высокомолекулярных соединений, а именно: выполнен дизайн и осуществлен синтез фотохромных симметричных ЖК триблок-сополимеров, содержащих боковые мезогенные группы различной химической структуры и функционального назначения в разных субблоках и изучено влияние степени полимеризации субблоков и характера связи фотохромного фрагмента с основной полимерной цепью на фазовое поведение, морфологию и фотоориентационные процессы, протекающих в их пленках, а также записи информации в них.

Считаю, что диссертационная работа М.А. Бугакова соответствует требованиям пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к кандидатской диссертации, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 «Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова». Диссертация М.А. Бугакова соответствует п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в

заинтересованных отраслях науки и техники» паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки. Таким образом, соискатель Бугаков Мирон Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки.

Официальный оппонент:  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий лабораторией физики  
полимеров  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт  
элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова Российской  
академии наук  
Владимир Сергеевич Папков

*Папков*

Контактные данные:  
тел.: +7(499) 135-63-84; e-mail: vsparak@ineos.ac.ru  
Специальность, по которой официальным  
оппонентом защищена диссертация:  
02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

Адрес места работы:  
119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28,  
Институт элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,  
лаборатория физики полимеров  
Тел.: +7(499) 135-92-02; e-mail: larina@ineos.ac.ru

Подпись сотрудника Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук, В. С. Папкова удостоверяю



*15.11.2017*