

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.

Диссертация Бугакова Мирона Александровича «Фотоуправляемые жидкокристаллические триблок-сополимеры: синтез, фазовое состояние и фотооптические свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки, представляет собой научный труд, состоящий из пяти глав – «Введение», «Обзор литературы», «Экспериментальная часть», «Результаты и их обсуждение», «Заключение и Выводы» и «Список литературы» (160 ссылок) и «Список сокращений». Диссертация изложена на 205 страницах и включает 111 рисунков и 18 таблиц.

1. Актуальность избранной темы.

Диссертация Бугакова Мирона Александровича «Фотоуправляемые жидкокристаллические триблок-сополимеры: синтез, фазовое состояние и фотооптические свойства» представляет собой исследование, выполненное в одном из самых «горячих» направлений современной науки, объединяющим усилия специалистов различных областей – химии высокомолекулярных соединений, физической химии, науки о мезоморфном состоянии вещества, опто- и микроэлектроники. В последние десятилетия значительное внимание уделяется синтезу и изучению функционально-интегрированных полимеров, что, в первую очередь, связано с поиском новых инновационных материалов для оптоэлектроники. Работа М.А. Бугакова ориентирована именно в этом направлении, что делает ее весьма актуальной. Сконструированные автором макромолекулярные структуры симметричных триблок-сополимеров, в которых каждый субблок несет мезогенные группы с различным функциональным назначением, способны к микросегрегации с образованием самоупорядочивающихся наноструктур что делает их «умными» материалами, способными реализовать «отклик» на внешние, прежде всего, световые воздействия.

Дополнительную актуальность теме работы придает ее вклад в общее понимание процессов микросегрегации сложных светочувствительных блок-сополимерных структур, а также расширяет возможности регулирования их физико-химических свойств, как за счет управления молекулярным строением, так и за счет светового воздействия.

2. Степень разработанности темы

Автор диссертации с полной компетентностью демонстрирует степень разработанности темы и обосновывает собственный подход к конструированию и синтезу фотохромных триблок-сополимеров, содержащих мезогенные группы с определенной функциональной нагрузкой в

каждом субблоке, что открывает перспективы для создания фотоуправляемых материалов с локально (на уровне субблоков) регулируемыми оптическими свойствами, супрамолекулярной структурой и морфологией

3. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Работа Бугакова М.А. представляет собой четко составленную цепь исследований, начиная с конструирования ключевых объектов исследования – мезогенных групп разной химической структуры и функционального назначения, способов их соединения с основной цепью (прямая полимеризация мезогенного мономера, полимераналогичные превращения, водородное связывание), способов формирования структуры, а также и изучения получаемых объектов, и заканчивая реальной записью информации в пленках полученных полимеров. Каждое звено этой цепи обосновано автором абсолютно убедительно, что утверждает убедительность и положений, выносимых автором на защиту, и всех полученных автором фактов, и сделанных им заключений. В свою очередь, это делает корректными и убедительными выводы работы, которые логично коррелируют с вынесенными на защиту положениями. Что касается рекомендаций и перспектив дальнейшей работы в этом направлении, то они сформулированы автором совершенно четко и убедительно. Автор показывает, что его работа не только достигла поставленных целей и решила поставленные задачи, но и открыла перспектив новых исследований в области создания полимерных объектов с откликом на внешние воздействия.

4. Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Новизна проведенного М.А. Бугаковым исследования очевидна и подтверждается приведенным в диссертации перечнем совершенно новых результатов, полученных автором впервые. Чтение диссертации полностью подтверждает это утверждение автора. Действительно, несмотря на то, что исследования в области синтеза, изучения и использования для записи информации гребнеобразных жидкокристаллических полимеров ведутся довольно давно, М.А. Бугаков в своей диссертации, используя созданный до него фундамент знаний, развивает совершенно новые направления в конструировании новых ЖК полимеров, в реализации сконструированных структур в их синтезе, использует совершенно новые подходы в их исследовании и реализации их практического потенциала. Практически, впервые автором были получены симметричные блок-сополимеры типа А-В-А, несущие мезогенные группы различной химической структуры и функционального назначения, но в микросегрегированных системах оказывающие существенное взаимное влияние на их поведение.

В процессе выполнения работы автором получен набор новых результатов в соответствии с поставленными в диссертации целями и задачами. Цель работы и задачи, решением которых она достигалась, сформулированы очень четко и убедительно. Методы, которые использова-

лись для решения этих задач – ЯМР, УФ- и ИК-спектроскопия и другие современные методы – а также современные приборы, на которых исследовались объекты, обеспечивают достоверность полученных экспериментальных результатов, тем самым обеспечивая достоверность работы в целом. Все полученные полимерные объекты корректно охарактеризованы методами ГПХ, поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), поляризационная УФ-видимая спектроскопия, а так же ИК- и ЯМР-спектроскопии, то есть исчерпывающим набором методов получены согласующие результаты, что полностью подтверждает их достоверность.

Выводы и рекомендации диссертации совершенно конкретные, достоверные и надежные.

5. Значимость для науки и практики полученных автором результатов.

Результаты, полученные М.А. Бугаковым в процессе выполнения диссертации, имеют прямое отношение к нескольким областям знаний – от макромолекулярной, органической и физической химии до различных разделов физики, рентгеноструктурного анализа, и, конечно, оптики.

Проведенные автором исследования по синтезу симметричных ЖК триблок-сополимеров, безусловно делают существенный вклад в теорию и практику контролируемой свободно-радикальной полимеризации, а также представляют значительный интерес и с точки зрения развития представлений о химических превращениях полимеров – реакция азосочетания боковых групп со 100% конверсией, присоединение азобензольных мезогенов водородной связью.

Предложенные автором подходы к получению симметричных триблок-сополимеров, имеют значение не только для конкретных проведенных автором синтезов блок-сополимеров, содержащих мезогенные группы разных типов в каждом субблоке, но и позволяют, в принципе, существенно расширить возможности синтеза блок-сополимеров различного функционального назначения (электрочувствительные, термочувствительные и др.). Кроме того, это открывает широкие перспективы для создания новых полимерных систем, способных к самопроизвольному образованию сложных периодически упорядоченных надмолекулярных структур с регулируемой внешними энергетическими воздействиями внутренней организацией.

6. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

В диссертации М.А. Бугакова разработан подход к синтезу фотохромных ЖК блок-сополимеров, который позволяет создать новое поколение «умных», стимул-чувствительных полимеров. Их важной особенностью является возможность управлять супрамолекулярной структурой и оптическими свойствами. Эта задача решена автором с использованием разработанных им подходов к синтезу таких триблок-сополимеров, основанных на псевдо-живущей

радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи. Результаты, полученные автором в этой части работы, могут быть рекомендованы для использования в синтезе новых сложных стимул-чувствительных полимерных систем.

Полученные автором результаты выявили ряд новых эффектов и закономерностей в фотооптических процессах, происходящих в пленках фотохромных ЖК триблок-сополимеров. Это открывает возможности конструирования на этой основе более сложных полимерных систем с несколькими различными фоточувствительными группами. Создание таких полимеров, имеющих многоуровневую организацию, представляет не только фундаментальный научный интерес, но и расширять диапазон доступных активных сред для фотоники, оптоэлектроники и голографии.

7. Общая характеристика работы.

Содержание диссертации Бугакова Мирона Александровича «Фотоуправляемые жидкокристаллические триблок-сополимеры: синтез, фазовое состояние и фотооптические свойства» представлено в традиционной форме и заключено во «Введении», «Обзоре литературы», «Экспериментальной части» и основной главе – «Результаты и их обсуждение», а также «Заключении», включающем «Итоги выполненного исследования», «Выводы» и «Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы». «Список литературы» включает 160 ссылок. Кроме того, в диссертации представлен «Список сокращений».

Сразу следует сказать, что диссертационная работа чрезвычайно интересна, прекрасно написана и содержит действительно новые и значимые результаты и выводы.

Во «**Введении**» автор делает обзор работы в целом, обсуждая такие необходимые составляющие, как актуальность, степень разработанности темы, новизна, теоретическая и практическая значимость, апробацию, формулирует цель и задачи работы, положения, выносимые на защиту и прочие необходимые компоненты. Во Введении же автор кратко формулирует основную идею работы – синтез симметричных триблок-сополимеров, несущих в среднем блоке нематогенные метоксибензоатные мезогенные группы, а в боковых – фоточувствительные азобензольные мезогены, соединенные с полимерной цепью или ковалентно или водородными связями. Изучение фазовых и структурных переходов этих объектов, их фотохимических и фотооптических свойств послужило основанием для реализации в их пленках записи изображений.

В «**Обзоре литературы**», занимающем 43 страницы, автор компактно, но емко представляет значительный объем данных по всем областям полимерных знаний, имеющим отношение к его работе - псевдоживая/контролируемая радикальная полимеризация, азобензол-содержащие полимеры и блок-сополимеры, их структура и фотооптические свойства. Важно отметить, что обзор носит не столько констатирующий, сколько аналитический характер.

«**Экспериментальная часть**» работы Бугакова производит очень позитивное впечатление. Автор описывает использованные в работе реагенты, методы и приборы, но, самое главное, он приводит детальное описание всех проведенных им экспериментов в совершенно классической форме. Это описание органических синтезов, процессов полимеризации, инструментальных экспериментов, которые автор проводит, в основном, самостоятельно. Все это производит впечатление высочайшей экспериментальной культуры.

Основное содержание работы приведено на 116 страницах в разделе **«Результаты и их обсуждение»**. Этот раздел можно условно разделить на три части – конструирование макромолекул блок-сополимеров и их синтез, исследование структуры полученных сополимеров, их фазовых переходов и термического поведения, и изучение фотоориентационных процессов, протекающих в их пленках под действием поляризованного света и голографическая и латентная запись информации в пленках изученных триблок-сополимеров.

В первой части, посвященной синтезу, М.А. Бугаков не только демонстрирует прекрасное знание и понимание процессов контролируемой свободно-радикальной полимеризации, но и успешно применяет для синтеза целевых блок-сополимеров, а также статистических сополимеров и гомополимеров для сравнения и соотнесения их свойств со свойствами целевых блок-сополимеров. Автор успешно решает все встающие перед ним проблемы. Ему удастся искусно разрешить противоречия между низкой растворимостью мономеров и необходимостью проведения полимеризации в растворе. А решение проблемы получения триблок-сополимера на основе поливинилпиридина, составляющего краевые блоки, и метоксифенилбензоатного мономера, которому следует составить центральный блок, путем добавки 5% (мол) винилпиридина в смесь мономеров (стр. 89), выглядит очень изящно.

Во второй части «Обсуждения» автор приводит ключевые результаты по изучению фазового поведения и структуры фотохромных ЖК триблок-сополимеров. Эти результаты получены методами ДСК, ПОМ, рентгеноструктурного анализа (РСА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), очень квалифицированно интерпретированы и убедительно представлены на прекрасно составленных моделях. Кроме того, автором проведено сопоставление структурно-фазового поведения блок-сополимеров с соответствующими образцами сравнения, что делает эти результаты весьма убедительными.

В третьей части «Обсуждения» автор приводит результаты изучения фотоориентационных процессов в тонких пленках ЖК триблок-сополимеров, основанных на циклическом процессе транс-цис-транс фотоизомеризации азобензольных групп.

«Список литературы» содержит 160 ссылок и оформлен в соответствии с требованиями ГОСТ.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация Бугакова Мирона Александровича «Фотоуправляемые жидкокристаллические триблок-сополимеры: синтез, фазовое состояние и фотооптические свойства» представляет собой цельное, выполненное автором самостоятельно, завершённое исследование.

Достоинства и недостатки диссертационной работы.

Диссертация Бугакова Мирона Александровича «Фотоуправляемые жидкокристаллические триблок-сополимеры: синтез, фазовое состояние и фотооптические свойства» производит весьма позитивное впечатление. Работа хорошо структурирована, написана хорошим научным языком, прекрасно иллюстрирована. Можно сказать, что работа написана с большим уважением к тому, кто будет ее читать.

У оппонента нет никаких принципиальных замечаний и возражений по поводу формулировки темы, целей и задач работы, постановки эксперимента, результатов и их интерпретации.

Единственным недостатком диссертации можно считать достаточно большое количество опечаток – многие из них имеют «систематический» характер – это несогласование падежей, что вообще характерно для текстов последних лет. Вместе с тем, есть и «курьезные» опечатки – «повешение эффективности» вместо ее «повышения» (стр. 68). При этом, в автореферате не было обнаружено ни единой опечатки, что сейчас просто поражает.

Конечно, опечатки не могут служить серьезным аргументом против диссертации.

Диссертация прекрасная и в полной мере подтверждает высочайшую научную культуру школы, в которой она выполнена.

Количество и качество публикаций соискателя соответствует требованиям "Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова".

8. Заключение

Диссертация Бугакова Мирона Александровича «Фотоуправляемые жидкокристаллические триблок-сополимеры: синтез, фазовое состояние и фотооптические свойства», является научно-квалификационной работой, в которой решена задача синтеза симметричных ЖК триблок-сополимеров, несущих в краевых блоках и в центральном блоке боковые мезогенные группы различной химической структуры и функционального назначения, изучения их структурных и фазовых переходов, а также фотоориентационных процессов, протекающих в их пленках и записи в них информации.

Диссертация Бугакова Мирона Александровича «Фотоуправляемые жидкокристаллические триблок-сополимеры: синтез, фазовое состояние и фотооптические свойства» полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (п. 9-14), а также пп. 2.1-2.5 "Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова" - о соответствии работы критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям; диссертация 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 функ-

Её автор, Бугаков Мирон Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

a, Sumit

(подпись)

Дата 17.11.2017 Гербовая печать

198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., 26, тел. 8(812) 428-68-40, a.bilibin@spbu.ru

Н. И. МАШТЕЛА



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей