

ОТЗЫВ

о диссертации в виде научного доклада Иванова Дмитрия Анатольевича «Новый комплекс методов физико-химического анализа с использованием синхротронного излучения», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

В настоящее время в мире накоплен огромный объем данных относительно молекулярной и надмолекулярной многоуровневой организации практически всех природных и синтетических полимеров, полученных при использовании широкого комплекса современных физико - химических методов исследования. Особое внимание уделяется выяснению взаимосвязи структуры и свойств полимеров с целью нахождения оптимальных технологических режимов получения полимеров с характеристиками, сравнимыми с теоретическими оценками этих величин. В этом направлении также достигнуты значительные успехи, зафиксированные в научной и патентной литературе и в многочисленных монографиях.

Вместе с тем, непрерывное усовершенствование приборной базы, имеющейся в распоряжении исследователей, а также разработка новых научных и методических подходов позволяют непрерывно выявлять новые принципиальные особенности строения полимеров на все более глубоких суб- и нано- уровнях структурной организации и, соответственно, получать более надежную информацию о связи свойств полимеров с их тонкой структурой. При этом наиболее актуальным становится разработка новых методологических подходов для регистрации быстро протекающих процессов под влиянием внешних воздействий, например, температуры, давления, механических напряжений, растворителей и т.п. Наряду с этим особенно важным представляется выяснение возможностей реализации данных подходов при одновременном использовании *in-situ* нескольких физических методов.

В этой связи диссертационная работа Дмитрия Анатольевича Иванова по разработке нового комплекса методологий физико-химического анализа для определения характеристик термического и деформационного поведения ряда ковалентных и супрамолекулярных полимеров, в которых синхротронное рентгеновское рассеяние применяется одновременно с дополнительными физико-химическими методами

исследования, такими, как термический анализ, и/или при воздействии на образец внешних факторов (температуры, механической нагрузки, влажности, паров растворителя и т.д.) представляется крайне важной и актуальной в связи с тенденциями в современной фундаментальной и прикладной науке.

Несомненным достижением диссертационной работы явилась разработка и изготовление нестандартного нанотермоанализатора на чипе для исследования *in situ* быстро протекающих процессов на синхротронной станции ID13 в Европейском центре синхротронного излучения ESRF при использовании станций EH3 и EH2, позволяющих получать сверх интенсивные пучки рентгеновского излучения с потоком $10^{11} - 10^{12}$ квантов/с/мкм с нано- и микро размерами первичного пучка - менее 100 нм и $1,0 \times 1,5$ мкм², соответственно, которые и определяли предельное локальное дистанционное разрешение при сканировании образцов относительно пучка с помощью пьезоэлектрических моторов.

Подобная система позволила осуществлять нагрев/охлаждение образцов массой от 1 до 100 нг со скоростью до 3000 °C/с и выше, а в сочетании с высокочувствительным детектором регистрировать двумерные дифрактограммы с характерным временем нанокалориметрического датчика около 4 мс.

Контрольные измерения, проведенные на нано частице индия с массой около 56 нг, который стандартно используется для градуировки обычных ДСК приборов, показали преимущества и надежность использования нанотермоанализатора в сочетании с синхротронной установкой для исследования образцов с чрезвычайно малыми массами (менее 100 нг) и необычайно высокими скоростями нагрева/охлаждения вплоть до 3000°C/с и более, что позволило разработать методологию учета неконтролируемой эволюции структуры полимеров в процессах термодинамических измерений.

В своей работе Д.А. Иванов основное внимание уделил решению ряда дискуссионных вопросов по восьми актуальным и важным в научном и прикладном плане направлениям. Детальное рассмотрение всех этих направлений в кратком отзыве не представляется возможным. Поэтому ниже мы рассмотрим некоторые научные вопросы, при решении которых, по нашему мнению, наиболее ярко проявились достоинства разработанных Д.А. Ивановым методологических и экспериментальных подходов.

Эффективность использования данного комплекса была продемонстрирована Д.А. Ивановым при тщательных и детальных исследованиях необычного характера поведения при нагревании вплоть до плавления классического ароматического сложного эфира –

политриметилентерефталата (ПТТ). Была получена исходная серия образцов, изотермически закристаллизованных из расплава при температурах 120°C, 150°C и 180°C, которые затем нагревались при очень широкой вариации скоростей нагрева от 1 до 3000°C/с. Одновременно *in situ* регистрировались термоаналитические зависимости и большеугловые рентгенодифракционные данные.

Анализ экспериментальных данных показал, что в зависимости от скорости нагрева процесс перехода из твердого состояния в расплав полимера может происходить в широком температурном интервале (до 100°C) в несколько стадий, включая первоначальное плавление, затем последующую рекристаллизацию и окончательное новое плавление вновь образовавшихся кристаллов. Рентгенодифракционные данные подтвердили, что действительно происходит рекристаллизация структуры. Такой сложный многостадийный процесс зависит от температуры кристаллизации образцов и скорости их нагрева. Оказалось, что можно построить некую диаграмму реорганизации в координатах скорость нагрева – температура кристаллизации, линейная зависимость на которой разделяет две области сочетания двух величин, когда происходит реорганизация, и когда она отсутствует. Нахождение таких диаграмм важно для выбора условий эксперимента при термическом анализе, чтобы получать надежные данные по истинному состоянию исходной, а не рекристаллизованной структуры.

Рассмотренный выше ароматический эфир ПТТ оказался очень удобным модельным соединением для выяснения дискуссионных вопросов надмолекулярной организации в кольцевых сферолитах, которые являются одной из наиболее распространенных форм НМС для поликристаллов органических и неорганических материалов.

В диссертационной работе методом оптической поляризационной микроскопии получен большой массив оптических микрофотографий сферолитов в пленках ПТТ, изотермически закристаллизованных из расплава при различных температурах от 130°C до 202.5°C. На всех микрофотографиях отчетливо проявляется периодическая кольцевая структура сферолитов, в которых ширина сферических колец R существенно зависит от температуры кристаллизации T_c и может меняться от единиц мкм до нескольких сотен мкм.

В ранних исследованиях (H.D. Keit and F.J. Padden) была выдвинута идея о закручивании складчатых полимерных ламелей вокруг направления кристаллографической оси с наиболее быстрой скоростью роста радиально расходящихся кристаллов, но она не была экспериментально подтверждена.

Д.А. Иванов впервые обнаружил необычную немонотонно возрастающую зависимость ширины кольца сферолита от температуры кристаллизации ПТТ - первоначально, в области от $T_c = 130^\circ\text{C}$ до некоторой температуры T_{cr} (точка сингулярности) происходит существенное возрастание ширины кольца (область V_I), по достижении которой зависимость $P(T)$ начинает уменьшаться и выходит на несколько возрастающее предельное значение P (область V_{II}). Оказалось, что зависимость $P(T)$ в первой области можно аппроксимировать степенной функцией. В этом случае рост кристаллов в области сферолитного кольца можно объяснить за счет изохиральных винтовых дислокаций, активируемых термическими флуктуациями. Вместе с тем ясно, что общая сложная зависимость $P(T)$ с двумя областями V_I и V_{II} , разделенных областью сингулярности, не может быть описана одним степенным законом.

Для решения этой проблемы Д.А. Иванов экспериментально получил огромную базу двумерных рентгенограмм в больших и малых углах при использовании нано- и микро сфокусированных первичных пучков синхротронного излучения. Исследовались образцы, закристаллизованные из расплава в температурных интервалах областей V_I и V_{II} , а также около точки сингулярности. Анализ данных позволил установить, что кристаллические ламели толщиной от 3.1 нм до 4.3 нм (в зависимости от T_c) оказываются закрученными, но их форма не является спиральной, а близка к классическому геликоиду, винтовая поверхность которого описывается параметрическими соотношениями. Ламеллярное закручивание является регулярным и строго равномерным, с характерным расстоянием, соответствующим ширине сферолитных колец, определяемой с помощью оптической микроскопии. Найдено, что наиболее высокая скорость роста ламеллярных кристаллов происходит вдоль направления параметра «**a**» элементарной кристаллографической ячейки ПТТ, при этом геликоидальная закрученность ламелей обусловлена непрерывным вращением элементарных ячеек при линейном радиальном росте ламелей в направлении вектора «**a**».

Оказалось, что в образцах, закристаллизованных при температурах в области V_{II} , направление закрученности ламелей происходит в другом направлении, а именно, вдоль направления (**-a**) – инверсия направления вращения. Показано, что существует корреляция вращения кристалла с хиральностью ламелей. Например, в области V_I возникают ламеллярные геликоиды, характеризующиеся набором (**L, a**) и (**R, -a**), тогда как в области температур V_{II} образуются геликоиды с параметрами (**L, -a**) и (**R, a**). Следовательно, при прохождении через точку сингулярности T_{CR} один из двух хиральных параметров инвертируется. При этом, в каждой области температур кристаллизации,

сопровождающихся образованием кольцевых сферолитов, реализуются только два из возможных четырех сочетания хиральных параметров. В диссертации впервые выполнен подробный анализ наблюдаемых эффектов и предложены соответствующие молекулярные модели кристаллических ламелей, образующихся при различных температурах кристаллизации.

Особенный интерес представляет создание и исследование новых биомиметических блок-сополимеров, включающих щеточный блок, которые воспроизводят свойства мягких тканей живых организмов, таких, как например, механические свойства человеческой кожи, модуль упругости которой в недеформированном состоянии крайне низок, но в небольшом интервале деформаций может увеличиваться на несколько порядков, или структурное окрашивание и механоморфизм у хамелеонов и амфибий. Причем ни на одном синтетическом эластомере до сих пор не удавалось воспроизвести такой эффект упрочнения.

Однако, эти удивительные свойства оказалось возможным реализовать на синтезированных и исследованных в работе линейных триблочных сополимерах АБА, разработанных коллективом ученых с участием Д.А. Иванова. Эти сополимеры состоят из линейных терминальных блоков (А), разделенных щеточным блоком (Б). В исходном недеформированном состоянии они образуют сверхмягкую матрицу с модулем Юнга $E = 10^2 - 10^5$ Па, который существенно возрастает при незначительных деформациях.

Предложенное объяснение сверхнизкого модуля и упрочнения за счет образования физической сетки из линейных блоков и соединяющих их щеточных блоков, в которых, благодаря стерическому отталкиванию боковых цепей основная цепь становится жесткой, проверено при проведении механических измерений серии триблоксополимеров АБА, синтезированных с разной степенью полимеризации блока Б и идентичными степенями полимеризации боковых цепей из полидиметилсилоксана (ПДМС). Точное совпадение кривых напряжение-деформация определенных триблоксополимеров с кривыми напряжение-деформация виной кожи убедительно подтвердило правильность выдвинутой в работе концепции и открыло путь для создания новых биомиметических материалов со свойствами мягких тканей других живых организмов.

Одновременное проведение рентгеноструктурного анализа и механических измерений позволило Д.А.Иванову выявить отдельные стадии механической деформации щеточных сополимеров. Использование сверхмалоуглового рассеяния рентгеновских лучей от высокоинтенсивного синхротронного источника позволило оценить межщеточное

расстояние (3,4 нм), диаметр домена, образованного концевым блоком (20-40 нм), агрегационное число ($Q=300-1000$) и междоменное расстояние (40-150нм). Впервые одновременно полученные прецизионные структурные и механические данные заслуживают самой высокой оценки и указывают структурные критерии для синтеза новых материалов.

В продолжение этих исследований Д.А. Ивановым было проведено сравнение экспериментальных структурных параметров, полученных с помощью МУУР, с предсказаниями скейлинговых моделей, которое продемонстрировало достаточно хорошее соответствие и позволило получить много дополнительной информации, в частности, о молекулярной площади на границе раздела **A** и **B** блоков в зависимости от длины **A** блоков.

Большой вклад в понимание молекулярных механизмов механической деформации блок-сополимеров был также сделан Д.А. Ивановым при сравнительном изучении *in situ* деформации серий пластимеров со щеточным блоком, содержащим боковые цепи разной длины, с одновременной регистрацией двумерных малоугловых дифракционных картин, полученных с использованием синхротронного излучения. Обнаружено, что уже в изотропном состоянии цепи щеток растянуты из-за сильной микрофазовой сегрегации, что явно влияет на деформационные свойства пластимеров. Показано, что удлинение образца является результатом трех механизмов, действующих при разных напряжениях: разгибание, растяжение и вытаскивание цепей.

В диссертационной работе Д.А.Иванова имеется также много важной информации о процессах, протекающих в полимерах в термических и силовых полях. Так, например, сочетание методов T2-релаксометрии ЯМР1Н и синхротронного больше- и малоуглового рассеяния позволило получить уникальные сведения о поведении неупорядоченных областей в образцах сверхвысокомолекулярного полиэтилена, закристаллизованных из расплава и раствора, оценить количество в них молекулярных зацеплений, и экспериментально подтвердить явление «цепного взрыва», происходящего в них при плавлении, за счет высвобождающихся энтропийных сил, приводящих в движение молекулярные сегменты.

Особо следует отметить создание измерительной ячейки для рентгеновского рассеяния при скользящем падении рентгеновских лучей. Это позволило проводить исследования в условиях повышенной влажности, что важно для изучения биологических объектов, а также дало возможность исследовать ориентацию молекулярных плоскостей на

поверхности тонких пленок, используемых в органической фотовольтаике, или в пленках, нанесенных на субстрат, как в солнечных батареях. Получен важный результат, свидетельствующий о том, что высокая эффективность преобразования солнечной энергии в пленках из смесей фторированного полимера и фуллерена обусловлена планарно-ориентированными длинными боковыми цепями, а не их агрегацией в растворе, как ранее считалось. Этот же метод был применен для исследования надмолекулярной структуры супрамолекулярных полимеров на основе клиновидных молекул, которые используются для приготовления ионпроводящих мембран. Анализ полученных данных открывает путь для формирования оптимальной надмолекулярной структуры с оптимизированными транспортными характеристиками.

Резюмируя все вышеизложенное, следует сказать, что работа Дмитрия Анатольевича Иванова, представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, производит большое впечатление. Редко встречаются экспериментальные работы, в которых наряду с созданием собственных уникальных установок, разработкой способов регистрации рентгеновского рассеяния при использовании микро- и нано- фокусных пучков от высокоинтенсивных источников рентгеновского излучения на станциях ID02 и ID03 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF), также проведены физико-химические исследования большого количества, как традиционных, так и вновь созданных полимерных материалов. В недалеком прошлом возможность записи двумерных сверхмалоугловых и большеугловых дифракционных картин при использовании микро- и нано пучков синхротронного излучения всего за 4 мс казалась фантастической, также, как и проведение термоаналитических измерений со сверхбыстрыми скоростями нагрева и охлаждения более 3000°C/с на образцах массой от 1 до 100 нг. Можно только надеяться, что на вновь строящемся под Новосибирском синхротроне 4-го поколения СКИФ достижения группы Д.А.Иванова будут взяты на вооружение.

Серьезных недостатков диссертационная работа Д.А. Иванова не содержит, она выполнена на высоком методическом, экспериментальном и аналитическом уровне. Работу следует считать завершенной в рамках поставленных задач. Основные результаты работы полностью отражены в высоко рейтинговых отечественных и зарубежных научных журналах.

По объему выполненных исследований, своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. №335) и пп. 2.1-2.5 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Автор диссертации, Иванов Дмитрий Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Ведущий научный сотрудник
доктор физико-математических наук
ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
194021, г. С.-Петербург, Политехническая ул., д. 26
Тел: +7 981 749 4151
e-mail: v.marikhin@mail.ioffe.ru

В.А. Марихин

Ведущий научный сотрудник
кандидат физико-математических наук
ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
194021, г. С.-Петербург, Политехническая ул., д. 26
Тел: +7 911 972 42 43
e-mail: liu2000@mail.ru

Л.П. Мясникова

05.09.2024

Подпись Марихина В.А. удостоверяю
зав. отделом кадров ФТИ им.А.Ф.Иоффе

Подпись Мясниковой Л.П. удостоверяю
зав. отделом кадров ФТИ им.А.Ф.Иоффе

Н.В. Бусерко

Н.В. Бусерко

