

«УТВЕРЖДАЮ»

И. о. декана факультета
фундаментальной физико-химической
инженерии МГУ имени М. В. Ломоносова,



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Факультета фундаментальной физико-химической инженерии
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Диссертация «Новый комплекс методов *in situ* физико-химического анализа с использованием синхротронного излучения» выполнена в лаборатории инженерного материаловедения факультета фундаментальной физико-химической инженерии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова». Дмитрий Анатольевич Иванов окончил факультет физико-химической биологии Московского физико-технического института в 1988 году по специальности системы автоматического управления. В 1992 году Дмитрию Анатольевичу Иванову была присвоена степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия в Институте физической химии РАН. После защиты диссертации Дмитрий Анатольевич Иванов работал научным сотрудником в лаборатории адгезии полимеров ИФХ им. А.Н. Фрумкина РАН, затем получил позицию постдока в католическом университете Лувэн-ла-Нев (Бельгия). В 1998 году Дмитрий Анатольевич Иванов стал профессором в свободном университете Брюсселя (ULB), где проработал до 2005 года. С 2005 по 2009 год занимал должность директора института Химии поверхностей и интерфейсов французского национального центра научных исследований (CNRS) в городе Мюлуз (Франция), а затем работал Директором исследований в той же организации. С 2011 года Дмитрий Анатольевич Иванов руководит лабораторией инженерного материаловедения факультета фундаментальной физико-химической инженерии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова». С 2019 года Дмитрий Анатольевич Иванов также руководит лабораторией перспективных материалов для биомедицины и энергетики в ФИЦ ПХФ и МХ в Черноголовке.

Актуальность работы и степень ее разработанности

Бурное развитие инструментальных методов рассеяния рентгеновских лучей, использующих все более совершенную рентгеновскую оптику и более чувствительные и быстродействующие системы детектирования, позволяет достичь значительного прогресса в понимании микроструктуры и термодинамических свойств материалов. При этом сложность иерархической структуры и термического поведения полимеров, часто образующих метастабильные фазы, обуславливает необходимость использования установок класса мегасайенс и, в частности, синхротронных источников. Значительный интерес к подобным методам объясняется, например, тем фактом, что высокое временное разрешение рентгеноструктурных экспериментов, достижимое на синхротронах третьего и четвертого поколений, позволяет воспроизвести в рентгеновском эксперименте реальные условия производства полимерных изделий. Кроме того, возможность сочетания синхротронных рентгеноструктурных экспериментов с одновременным приложением механических, температурных, магнитных и электрических полей позволяет эффективно изучать поведение материалов под действием различных внешних факторов.

В последние годы получил заметное развитие целый ряд новых методов рентгеновского рассеяния, таких как микро- и нанофокусное рассеяние. Эти методы уже успели доказать свою эффективность, в частности, для составления карт пространственного распределения различных полиморфных модификаций, определения оси быстрого роста кристаллов, а также их локальной ориентации на примере таких востребованных полимерных материалов как полимолочная кислота, поли(3-гидроксибутир), поли(ϵ -капролактон), изотактический полистирол, изотактический поли(1-бутен) и другие. Однако экспериментальные подходы к исследованию микроструктуры полимеров с помощью микро- и нанофокусного рассеяния, на наш взгляд, еще недостаточно развиты. Это можно объяснить тем, что некоторые элементы инфраструктуры синхротронных станций, позволяющие, например, проводить непрерывное высокоскоростное детектирование рентгеновских лучей, создавая при этом необходимые условия для образца (например, контролируемую температуру, влажность, механические напряжения), еще находятся в стадии развития. Один из разделов настоящей работы посвящен созданию экспериментальных и теоретических подходов для изучения текстуры наиболее распространенных надмолекулярных структур полимеров, в частности, кольцевых сферолитов, на основе массивов двумерных дифрактограмм, полученных в результате сканирования исследуемых объектов микро- и нанофокусными рентгеновскими пучками. Термодинамические параметры полимерных кристаллов и их связь с микроструктурой является одним из важнейших разделов физической химии полимеров, имеющим как

фундаментальное, так и прикладное значение. В этом контексте большой интерес представляет разработка сверхбыстрых калориметров, или нанокалориметров, позволяющих проводить количественные термоаналитические эксперименты в ходе контролируемых нагревов и охлаждений со сверхбыстрыми скоростями порядка нескольких тысяч градусов в секунду. Приставка «нано» в названии прибора отражает тот факт, что вес исследуемых образцов находится в диапазоне нанограммов. Популярность чип-калориметров в настоящее переживает взрывной рост. Однако для более полного изучения взаимосвязи термических и структурных переходов эта методика, несомненно, нуждается в совмещении с рентгеноструктурным анализом. В связи с высокой скоростью термоаналитических экспериментов на чип-калориметрах, комбинированные *in situ* измерения с использованием рентгеноструктурного анализа возможны только на синхротронных источниках, которые могли бы обеспечить необходимое временное разрешение на миллисекундной шкале.

Помимо вышеперечисленных направлений для изучения динамики фазовых переходов в тонких пленках в реальном времени представляет интерес создание измерительной ячейки, позволяющей работать в условиях контролируемой влажности или в парах растворителей в геометрии рентгеновского рассеяния при скользящем падении пучка. Подобные *in situ* измерения могут быть особенно важны для систем со сложным полиморфным поведением. В данной работе подход применен для супрамолекулярных полимеров на основе клиновидных молекул, для которых возможно направленно формировать оптимальную надмолекулярную структуру для приготовления ионпроводящих мембран с оптимизированными транспортными характеристиками.

Кроме того, для исследования молекулярных механизмов деформации полимеров представляется важным развить методы, сочетающие рентгеноструктурный анализ с *in situ* механическими экспериментами. Потенциал данного метода проиллюстрирован на примере исследования механического поведения биомиметических щеточных сополимеров.

Цели и задачи работы

Цель работы состояла 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 воздействием на образец внешних факторов, таких как температура, влажность, присутствие паров растворителя и механическая нагрузка. В рамках сформулированной цели решались следующие задачи:

1. Установление характеристики множественного плавления на модельном частично кристаллическом полимере, политриметилентерефталате, с помощью созданного комплекса методов, сочетающего термоаналитические и дифракционные измерения.
2. Определение молекулярных механизмов деформации для ряда частично кристаллических и аморфных сополимеров как линейной, так и разветвленной природы, с применением рентгеноструктурного анализа и *in situ* механических экспериментов.
3. Установление структурных превращений супрамолекулярных полимеров на основе клиновидных молекул при набухании в парах воды для создания ионпроводящих мембран.
4. Создание нанотермоанализатора для проведения термоаналитических экспериментов с высокими скоростями нагрева до нескольких тысяч градусов в секунду для образцов весом от 1 до 100 нг.
5. Апробация созданного нанотермоанализатора на синхротронных станциях в ходе проведения одновременных термоаналитических и рентгеноструктурных измерений.
6. Создание измерительной ячейки, позволяющей измерять структуру тонких пленок в условиях контролируемой влажности или в парах растворителей в геометрии рентгеновского рассеяния при скользящем падении пучка.
7. Создание методов измерения и анализа надмолекулярной организации в полимерных кольцевых сферолитах с использованием микрофокусной рентгеновской дифракции с использованием синхротронного источника.

Научная новизна

1. 1. На примере модельного частично кристаллического полимера, политриметилентерефталата, изучен феномен множественного плавления. Установлено, что реорганизация политриметилентерефталата в ходе нагрева сопровождается существенным изменением положения дифракционного пика 010, что свидетельствует о процессах рекристаллизации. Найдено, что сложная форма пика плавления, наблюдаемая на термоаналитических кривых, не обязательно связана с протеканием процессов реорганизации, а может объясняться метастабильным характером полимерных кристаллов.

2. Предложена диаграмма реорганизации в координатах: скорость нагрева-температура кристаллизации, позволяющая выбрать условия термоаналитического эксперимента, при котором в ходе нагрева в полимер не будут происходить процессы реорганизации.

3. Изучена микроструктура колыцевых сферолитов политриметилентерефталата и полипропиленадипината, определены оси быстрого роста кристаллов и их трехмерная форма. В случае политриметилентерефталата установлены пары хиральных параметров, включающие полярность оси роста кристаллов (а или -а) и хиральность кристаллического геликоида (R или L). Показано, что при температуре кристаллизации около 180 °C происходит инверсия одного из хиральных параметров, что объясняется увеличением толщины полимерного кристалла, приводящим к изменению конфигурации полимерных цепей на границе раздела кристаллической и аморфной фаз.

4. На основе *in situ* структурных измерений на тонких пленках клинообразных мезогенов в геометрии рентгеновского рассеяния при скользящем падении пучка при контролируемой влажности определена последовательность фазовых переходов при набухании мезогенов в реальном времени. Данные измерения позволили определить момент образования биконтинуальных фаз, представляющих большой практический интерес для создания ионпроводящих мембран.

5. Создан нанотермоанализатор, позволяющий проводить *in situ* термоаналитические измерения на высоких скоростях нагрева и охлаждения с одновременным применением методов синхротронного рентгеновского рассеяния.

6. Впервые проведены *in situ* рентгеноструктурные эксперименты со сверхбыстрыми нагревами (~ 1000 °C/c), в ходе которых получены двумерные картины рассеяния в мало- и широкоугловых областях с высоким временным разрешением (~ 1 мс на дифрактограмму при непрерывной регистрации дифрактограмм) и одновременно термоаналитические кривые для таких слаборассеивающих систем, как частично кристаллические полимеры органической природы.

7. Создан метод анализа массива двумерных дифрактограмм, полученных в ходе сканирования образцовnano- и микрофокусными рентгеновскими пучками. Впервые с помощью предложенного метода проведен анализ надмолекулярной организации в колыцевых сферолитах политриметилентерефталата и полипропиленадипината с использованием микро- и наноразмерных рентгеновских пучков. Предложенный анализ позволяет определить трехмерную форму

кристаллических ламелей, направление быстрого роста кристаллов, направление и характер закручивания, а также наклон цепей в кристаллических ламелях.

Практическая значимость работы

заключается в расширении существующего спектра *in situ* методов исследования, основанных на синхротронном рентгеноструктурном анализе.

Созданный в работе нанотермоанализатор позволяет проводить одновременные термоаналитические и рентгеноструктурные эксперименты в ходе сверхбыстрых нагревов (до нескольких тысяч градусов в секунду). Сочетание данных методов открывает новые перспективы изучения быстропротекающих процессов, таких как реорганизация в частично кристаллических полимерах, а также исследования полиморфных превращений на образцах весом в единицы нанограмм, что может найти применение в исследованиях фармацевтических препаратов и энергетических материалов.

Создание оригинальной измерительной ячейки для дифракционных измерений в геометрии скользящего падения пучка сделало возможным проведение рентгеновских экспериментов в условиях контролируемой влажности или в насыщенных парах растворителей. Использование ячейки позволяет контролировать структурные превращения в тонких пленках, что может быть важно для получения ионпроводящих мембран с оптимизированными транспортными свойствами.

Использование ячейки для симметричной одноосной деформации с дистанционным контролем в сочетании с *in situ* рентгеновским рассеянием впервые позволило исследовать конформационные изменения, происходящие при механической деформации сополимеров, включающих щеточный блок. Подобные измерения позволяют создавать полимерные системы с программируемыми механическими свойствами, включающими заданное деформационное упрочнение.

В работе предложены новые аналитические подходы для изучения надмолекулярных структур частично кристаллических полимеров на основе массива двумерных данных микро- и нанофокусного синхротронного рентгеновского рассеяния, что позволило определить кристаллографические параметры, направление быстрого роста кристаллов и трехмерную форму спиралевидных кристаллических ламелей.

Положения, выносимые на защиту

(1) (1)Метод для проведения одновременных теплофизических и структурных исследований с использованием синхротронных источников с непрерывной

регистрацией мало- и большеуглового рассеяния с высоким временным разрешением (~ 1 мс на дифрактограмму).

- (2) Данные, позволившие исследовать свойства термического калибра (микрочастицы индия) для апробации разработанного нанотермоанализатора, интегрированного в структуру нанофокусной синхротронной станции.
- (3) Результаты изучения феномена множественного плавления для политриметилентерефталата с помощью синхротронного рентгеновского рассеяния с одновременными термоаналитическими измерениями на высоких скоростях нагрева (от 1000 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$), позволившие идентифицировать процессы реорганизации структуры при нагреве.
- (4) Диаграмма реорганизации в координатах: скорость нагрева- температура кристаллизации, основанная на совокупности данных рентгеновского рассеяния и *in situ* измерений с помощью разработанного нанотермоанализатора, позволившая определить факт наличия или отсутствия структурной перестройки для образцов политриметилентерефталата, приготовленных в результате изотермической кристаллизации из расплава.
- (5) Метод анализа микроструктуры кольцевых сферолитов, основанный на данных синхротронного рентгеновского рассеяния на малых и больших углах с использованием микро- и наноразмерных рентгеновских пучков.
- (6) Идентификация трехмерной формы ламеллярных полимерных кристаллов в кольцевых полимерных сферолитах. Установление геликоидальной формы кристаллов для политриметилентерефталата и спиральной для полипропиленадипината.
- (7) Установление стадий механической деформации для серии щеточных сополимеров, имеющих биомиметические свойства, с помощью одновременных рентгеноструктурных и механических измерений.
- (8) Результаты изучения структуры и термодинамических параметров кристаллов в неламеллярных термопластичных эластомерах с использованием сочетания рентгеновского рассеяния, термического анализа и *in situ* механического анализа.
- (9) Определение последовательности фазовых переходов в тонких пленках клинообразных мезогенов методом рентгеновского рассеяния при скользящем падении пучка в реальном времени в процессе набухания образца в парах воды.

Личный вклад автора

заключался в выборе основных направлений исследований и постановке задач научного поиска, разработке экспериментальных методов исследования, анализе и обобщении

экспериментальных данных. Все основные результаты получены при непосредственном участии автора или под его руководством. В работах, выполненных в соавторстве, автор непосредственно участвовал на всех этапах постановки задач, проведения экспериментов, обсуждения и публикации полученных результатов.

Степень достоверности результатов работы

В работе использовались современные физико-химические методы исследования, в том числе представленные в европейских центрах синхротронного излучения в Германии и Франции. Исследования выполнены на аттестованном оборудовании. Результаты были хорошо воспроизводимы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих симпозиумах и конференциях: Всероссийская Каргинская конференция (2014, 2017 и 2020), Всероссийская конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (2015, Кострово, Московская область, 2023, Тула), международная конференция European Polymer Congress "EPF 2019" (Гераклион, Греция), международная конференция Synchrotron radiation for polymer science (2015- Мадрид, Испания, 2016- Устронь, Польша), международный симпозиум Fourth International Symposium "Frontiers in polymer science" (Riva del Garda, Италия 2015), международная школа-конференция 5th International Fall School on Organic Electronics (Кострово, 2019), международная школа-конференция Advanced Nanomaterials and Methods - ANAM2019, международная конференция (Ереван, Армения, 2019), 13th Hellenic Polymer Society conference (он-лайн, 2021) и конференция 14th Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (Париж, Франция, 2023).

Диссертационная работа выполнена при поддержке гранта №11.G34.31.0055 (2011-2015) - мегагрант на факультете фундаментальной физико-химической инженерии МГУ, в котором автор являлся руководителем, а также государственного задания АААА-А19-119101590029-0 в рамках создания молодежной лаборатории под руководством автора в ФИЦ ПХФ и МХ РАН (2019- по настоящее время). Кроме того, работа была поддержана следующими грантами, в которых автор являлся или является руководителем: грантом РФФИ №13-03-12256 (2013-2015), грантом ФЦП №14.604.21.0079 (2014-2016), грантом ФЦП №14.604.21.0121 (2014-2016), грантом РНФ №16-13-10369 (2016-2018), грантом ФЦП №14.616.21.0072 (2016-2018), грантом РФФИ №19-29-12049 (2019-2023), а также грантом РНФ №23-73-30005 (2023-2026) в рамках Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными. Работа была также поддержана грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №075-15-2021-1353 (2021-2023) в рамках программы поддержки

синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры, в котором автор является участником.

Публикации и сведения об апробации работы

Соискатель использует для доклада материал 50 оригинальных статей по теме диссертации, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, относящихся к quartилям Q1-Q2 (Scopus), а также одну главу книги по теме диссертационной работы. Всего соискателем опубликовано 223 статьи по теме диссертации, индексируемых в базе данных Scopus.

Список публикаций в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI

1. Y. Odarchenko. Primary chemical sequence ultimately determines crystal thickness in segmented all-aliphatic co-polymers / Y. Odarchenko, D. Doblas, M. Rosenthal, R. Broos, J. Hernandez, M. Soloviev, D. Anokhin, L. Vidal, J. Feijen, N. Sijbrandi, E. Mes, A. Kimenai, G. Bar, P. Dijkstra, **D. Ivanov** // Macromolecules. – 2014.- V. 47. –P. 7890–7899. DOI: 10.1021/ma501545b.

Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

2. V. Litvinov. Molecular Structure, Phase Composition, Melting Behavior and Chain Entanglements in the Amorphous Phase of High-Density Polyethylenes / V. Litvinov, R. Deblieck, C. Clair, W. van den Fonteyne, A. Lallam, R. Kleppinger, **D.A. Ivanov**, M. Ries, M. Boerakker // Macromolecules. – 2020.- V. 53. – P. 5418–5433. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c00956.

Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

3. F. Christakopoulos. Melting-Induced Evolution of Morphology, Entanglement Density and Ultra-Drawability of Solution-Crystallized Ultra-High Molecular Weight Polyethylene / F. Christakopoulos, E. Bersenev, S. Grigorian, A. Brem, **D.A. Ivanov**, T. Tervoort, V. Litvinov // Macromolecules.- 2021. - V. 54. – P. 5683–5693. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00667.

Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

4. D. Zeng. Intertwined lamello-columnar co-assemblies in liquid-crystalline side chain π -conjugated polymers: towards a new class of nanostructured supramolecular organic semiconductors / D. Zeng, I. Tahar-Djebar, Y. Xiao, F. Kameche, M. Brinkmann, D. Guillon, B. Heinrich, B. Donnio, **D.A. Ivanov**, E. Lacaze, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias // Macromolecules. – 2014. – V. 47. – P. 1715–1731. DOI: 10.1021/ma4020356.

Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

5. Y. Chen. Humidity-Modulated Phase Control and Nanoscopic Transport in Supramolecular Assemblies / Y. Chen, M.D. Lingwood, M. Goswami, B.E. Kidd, J.J Hernandez, M. Rosenthal, **D.A. Ivanov**, J. Perlich, H. Zhang, X. Zhu, M. Möller, L.A. Madsen. - Journal of Physical Chemistry B.- 2014.- V. 118. – P. 3207–3217. DOI: 10.1021/jp409266r.

Импакт-фактор: 3,466. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

6. A. Dolgopolov. Humidity-induced formation of water channels in supramolecular assemblies of wedge-shaped amphiphiles: effect of molecular architecture on channel topology / A. Dolgopolov, K.N. Grafskaia, D.V. Anokhin, D. E. Demco, X. Zhu, **D.A. Ivanov**, and M. Möller // *Physical Chemistry Chemical Physics.* - 2017. - V. 19. – P. 7714-7720. DOI: doi:10.1039/c6cp08087a.

Импакт-фактор: 3,676. Квартиль: Q1. Квартиль: K1.

7. K.N. Grafskaia. An “on-off” switching cubic phase with exceptional thermal stability and water sorption capacity / K.N. Grafskaia, D.V. Anokhin, B.I. Zimka, I.A. Izdelieva, X. Zhu, **D. A. Ivanov** // *Chemical Communications.* - 2017. – V. 53. – P. 13217-13220. DOI: 10.1039/c7cc08003d.

Импакт-фактор: 6,065. Квартиль: Q1. Квартиль: K1.

8. K.N. Grafskaia. Bicontinuous gyroid phase of a water-swollen wedge-shaped amphiphile: studies with in-situ grazing-incidence X-ray scattering and atomic force microscopy / K.N. Grafskaia, A.F. Akhkiamova, D.V. Vashurkin, D.S. Kotlyarskiy, D. Pontoni, D.V. Anokhin, X. Zhu, **D.A. Ivanov** // *Materials.* – 2021. – V. 14. – P. 2892. DOI: 10.3390/ma14112892.

Импакт-фактор: 3,748. Квартиль: Q2. Квартиль: K1.

9. J. Jing. Efficient 3D charge transport in bi-triazatruxene-based crystalline molecular semiconductors / J. Jing, B. Heinrich, A. Prel, E. Steveler, T. Han, I. Bulut, S. Méry, Y. Leroy, N. Leclerc, P. Lévéque, M. Rosenthal, **D.A. Ivanov**, T. Heiser // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2021. – V. 9. – P. 24315-24324. DOI: 10.1039/D1TA06300F.

Импакт-фактор: 14,511. Квартиль: Q1. Квартиль: K1.

10. J.J. Hernandez Rueda. Polymerizable Wedge-Shaped Ionic Liquid Crystals for Fabrication of Ion-Conducting Membranes: Impact of the Counter Ion on the Phase Structure and Conductivity / J.J. Hernandez Rueda, H. Zhang, M. Rosenthal, M. Möller, X. Zhu, **D.A. Ivanov**. *European Polymer Journal.* – 2016. – V. 81. – P. 674-685. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.03.033.

Импакт-фактор: 3,862. Квартиль: Q1. Квартиль: K1.

11. J.J Hernandez. Bottom-Up Fabrication of Nanostructured Bicontinuous and Hexagonal Ion-Conducting Polymer Membranes / J.J Hernandez, H. Zhang, M. Rosenthal, M.D. Lingwood, M. Goswami, Y. Chen, X. Zhu, M. Moeller, L. Madsen, **D.A. Ivanov** // *Macromolecules.* – 2017. – V. 50. – P. 5392–5401. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02674.

Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: Q1. Квартиль: K1.

12. O.A. Ibraikulov. Face-on orientation of fluorinated polymers conveyed by long alkyl chains: a prerequisite for high photovoltaic performances / O.A. Ibraikulov, B. Heinrich, N. Leclerc, P. Chavez, I. Bulut, C. Ngov, O. Boyron, N. Brouckaert, S. Swaraj, K.L. Gerasimov, **D.A. Ivanov**, S. Mery, P. Lévéque, T. Heiser // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2018. – V. 6. – V. 12038-12045. DOI: 10.1039/C8TA04127J.

Импакт-фактор: 14,511. Квартиль: Q1. Квартиль: K1.

13. Y. Odarchenko. One Methylene Group in the Side Chain Can Alter by 90 Degrees the Orientation of a Main-Chain Liquid Crystal on an Unidirectional Substrate / Y. Odarchenko, M. Defaux, A.F. Akhkiamova, P.V. Bovsunovskaya, A.P. Melnikov, A.I. Rodygin, A.A. Rychkov, K.L. Gerasimov, D.V.

Anokhin, X.Zhu, M. Rosenthal, **D.A. Ivanov** // ACS Macro Letters. - 2018.- V. 7. – P. 453–458. DOI: 10.1021/acsmacrolett.8b00044.
Импакт-фактор: 7,015. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

14. S. Breakspear. Nanomechanical properties of Monilethrix affected hair are independent of phenotype / S. Breakspear, **D.A. Ivanov**, B. Noecker, C. Popescu // Journal of Structural Biology. – 2021. – V. 46. – 107679. DOI: 10.1016/j.jsb.2020.107679

Импакт-фактор: 3,000. Квартиль: **Q2**. Квартиль: **K1**.

15. **D.A. Ivanov**. Micro-Structure of Banded Polymer Spherulites: New Insights from Synchrotron Nano-Focus X-ray Scattering / **D.A. Ivanov**, M. Rosenthal // Advances in Polymer Science. – 2016. – V. 277. – P. 299-326. DOI: 10.1007/12_2016_352.

Импакт-фактор: 10,125. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

16. M. Rosenthal. Switching Chirality of Hybrid Left–Right Crystalline Helicoids Built of Achiral Polymer Chains: When Right to Left Becomes Left to Right / M. Rosenthal, M. Burghammer, G. Bar, E.T. Samulski, **D.A. Ivanov** // Macromolecules. – 2014. – V. 47. – P. 8295–8304. DOI: 10.1021/ma501733n.

Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

17. A. Jouane. Morphological and structural interface characterization in multilayer inverted polymer solar cells / A. Jouane, R. Moubah, G. Schmerber, R. Lard, Y. Odarchenko, **D.A. Ivanov**, H. Lassria, Y. -A, Chapuisse, Y. Jouane // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2018. – V. 180. – P. 258-265. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.06.044.

Импакт-фактор: 7,305. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

18. M. Rosenthal. Design of an in-situ setup combining nanocalorimetry and nano- or micro-focus X-ray scattering to address fast structure formation processes / M. Rosenthal, A.P. Melnikov, A.A. Rychkov, D. Doblas, D.V. Anokhin, M. Burghammer, **D.A. Ivanov** // In: Fast Scanning Calorimetry edt. by C. Schick and V. Mathot, Springer International Publishing, Switzerland. – 2016. ISBN 978-3-319-31327-6.

19. A.P. Melnikov. Re-exploring the Double-Melting Behavior of Semirigid-Chain Polymers with an in-situ Combination of Synchrotron Nano-Focus X-ray Scattering and Nanocalorimetry / A.P. Melnikov, M. Rosenthal, A.I. Rodygin, D. Doblas, D.V. Anokhin, M. Burghammer, **D.A. Ivanov** // European Polymer Journal. – 2016. – V. 81. P. 598-606. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.12.031.

Импакт-фактор: 3,862. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

20. M. Rosenthal. Reorganization of semicrystalline polymers on heating: analyzing common misconceptions in the interpretation of calorimetric data. Response on the "Comment on "Re-exploring the double-melting behavior of semirigid-chain polymers with an in-situ combination of synchrotron nanofocus X-ray scattering and nanocalorimetry" by Dimitri A. Ivanov et al. [European Polymer Journal 81 (2016) 598–606.] / M. Rosenthal, A.P. Melnikov, M. Burghammer, **D.A. Ivanov** // European Polymer Journal. – 2017. – V. 94. – P. 517-523. DOI : 10.1016/j.eurpolymj.2017.06.036.

Импакт-фактор: 3,862. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

21. M. Rosenthal. High-Resolution Thermal Imaging with a Combination of Nano-Focus X-ray Diffraction and Ultra-Fast Chip Calorimetry / M. Rosenthal, D. Doblas, J.J. Hernandez, Ya.I. Odarchenko, M. Burghammer, E. Di Cola, D. Spitzer, A.E. Antipov, L.S. Aldoshin, **D.A. Ivanov** // Journal of Synchrotron Radiation. – 2014. – V. 21. – P. 223-228. DOI: 10.1107/S1600577513024892.

Импакт-фактор: 2,557. Квартиль: **Q2**. Квартиль: **K1**.

22. A.P. Melnikov. What Thermal Analysis Can Tell Us About Melting of Semicrystalline Polymers: Exploring the General Validity of the Technique / A.P. Melnikov, M. Rosenthal, **D.A. Ivanov** // ACS Macro Letters. - 2018.- V. 7. – P. 1426–1431. DOI: 10.1021/acsmacrolett.8b00754.
Импакт-фактор: 7,015. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

23. Y.I. Odarchenko. Assessing Fast Structure Formation Processes in Isotactic Polypropylene with a Combination of Nanocalorimetry and In-Situ Nanofocus X-ray Diffraction / Y.I. Odarchenko, M. Rosenthal, J.J. Hernandez, M. Burghammer, M. Soloviev, **D.A. Ivanov**. – Nanomaterials. – 2021. – V. 11. – P. 2652. DOI: 10.3390/nano11102652.

Импакт-фактор: 5,364. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

24. R.K Verma. Good Laboratory Practice in Thermal Analysis and Calorimetry / R.K Verma, I.M. Szilagyi, K. Pielichowska, K.N. Raftopoulos, P. Šimon, A.P. Melnikov, **D.A. Ivanov** // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2023. – V. 148. – P. 2211–2231. DOI: 10.1007/s10973-022-11877-5.

Импакт-фактор: 4,755. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

25. E.V. Komov. Topochemical polymerization in microparticles of crystalline triazine-based monomers: Study by conventional and ultra-fast chip calorimetry / E.V. Komov, A.P. Melnikov, A.A. Piryazev, A.V. Maryasevskaya, A.O. Petrov, G.V. Malkov, A.V. Shastin, D.V. Anokhin, **D.A. Ivanov** // Thermochimica Acta. -2023. – V. 728. – 179577. DOI: 10.1016/j.tca.2023.179577
Импакт-фактор: 3,500. Квартиль: **Q2**. Квартиль: **K1**.

26. D. Moschovas. Alternating gyroid network structure in an ABC Miktoarm terpolymer comprised of polystyrene and two polydienes / D. Moschovas, G.-M. Manesi, A. Karydis-Messinis, G. Zapsas, K. Ntetsikas, N.E. Zafeiropoulos, A.A. Piryazev, E.L. Thomas, N. Hadjichristidis, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – P. 1497. DOI:10.3390/nano10081497.

Импакт-фактор: 5,719. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

27. C. Miskaki. Self-Assembly of Low Molecular Weight Asymmetric Linear Triblock-Terpolymers. How Low Can We Go? / C. Miskaki, I. Moutsios, G.-M. Manesi, K. Artopoiadis, C.-Y. Chang, D. Moschovas, E.A. Bersenev, **D.A. Ivanov**, R.-M. Ho, A. Avgeropoulos // Molecules. – 2020. – V. 25. – P. 5527. DOI: 10.3390/molecules25235527.

Импакт-фактор: 4,927. Квартиль: **Q2**. Квартиль: **K1**.

28. S. Rangou. Dendrons and Dendritic Terpolymers: Synthesis, Characterization and Self-Assembly Comparison / S. Rangou, D. Moschovas, I. Moutsios, G.-M. Manesi, K. Tsitoni, P.V. Bovsunovskaya, **D.A. Ivanov**, E.L. Thomas, A. Avgeropoulos // Molecules. – 2020. – V. 25. – P. 6030. DOI: 10.3390/molecules25246030.

Импакт-фактор: 4,927. Квартиль: **Q2**. Квартиль: **K1**.

29. K. Ntetsikas. Synthesis, Characterization and Self-Assembly of Linear and Miktoarm Star Copolymers of Immiscible Polydienes / K. Ntetsikas, D. Moschovas, G. Zapsas, I. Moutsios, K. Tsitoni, G.-M. Manesi, A.F. Nabiullin, N. Hadjichristidis, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // Polymer Chemistry. – 2021. – V. 12. – P. 2712-2721. DOI: 10.1039/D1PY00258A.

Импакт-фактор: 5,364. Квартиль: Q1. Квартиль: K1.

30. N. Politakos. Molecular and Structure/Properties Relationship Comparison of a Pristine Anionically Synthesized Diblock Copolymer with Chemically Modified Derivatives / N. Politakos, G.-M. Manesi, I. Moutsios, K. Tsitoni, D. Moschovas, D.V. Vashurkin, D.S. Kotlyarskiy, G. Kortaberria, **D.A. Ivanov**, A.T Avgeropoulos // Polymers. – 2021. – V. 13. – P. 4167. DOI: 10.3390/polym13234167.

Импакт-фактор: 4,967. Квартиль: Q1. Квартиль: K1.

31. N. Politakos. Synthesis, characterization and structure properties of biobased hybrid copolymers consisting of polydiene and polypeptide segments / N. Politakos, I. Moutsios, G.-M. Manesi, D. Moschovas, A.F. Abukaev, E.A. Nikitina, G. Kortaberria, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos. Polymers. - 2021. – V. 13. – P. 3818. DOI: 10.3390/polym13213818.

Импакт-фактор: 4,967. Квартиль: Q1. Квартиль: K1.

32. D. Katsigiannopoulos. Structure/properties relationship of anionically synthesized diblock copolymers “grafted to” chemically modified graphene / D. Katsigiannopoulos, E. Grana, K. Tsitoni, I. Moutsios, G.-M. Manesi, E.A. Nikitina, N. Chalmpes, D. Moschovas, D. Gournis, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // Polymers. – 2021. – V. 13. – P. 2308. DOI: 10.3390/polym13142308.

Импакт-фактор: 4,967. Квартиль: Q1. Квартиль: K1.

33. E. Kasapis. Self-assembly behavior of ultra-high molecular weight in-situ anionically synthesized polymer matrix composite materials “grafted from” single- or multi-wall CNTs / E. Kasapis, K. Tsitoni, G.-M. Manesi, I. Moutsios, D. Moschovas, D.V. Vashurkin, D.S. Kotlyarskiy, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // Polymer. – 2021. – V. 235 - P. 124243 DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124243.

Импакт-фактор: 4,432. Квартиль: Q1. Квартиль: K1.

34. G. Liantos. Synthesis, Molecular Characterization and Phase Behaviour of Miktoarm Star Copolymers of the AB_n=2,3 and BA_n=2,3 Sequences where A is Polystyrene and B is Poly(dimethylsiloxane) / G. Liantos, G.-M. Manesi, I. Moutsios, D. Moschovas, A. Piryazev, E. Bersenev, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // Macromolecules. – 2022. – V. 55. – P. 88–99. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c01863.

Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: Q1. Квартиль: K1.

35. P.P. Angelopoulou. Designing high χ copolymer materials for nanotechnology applications: A systematic bulk vs. thin films approach / P.P. Angelopoulou, I. Moutsios, G.-M. Manesi, **D.A. Ivanov**, G. Sakellariou, A. Avgeropoulos // Progress in Polymer Science. – 2022. – V. 135. - Article number 101625. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2022.101625.

Импакт-фактор: 31,281. Квартиль: Q1. Квартиль: K1.

36. A.Ch. Lazanas. Synthesis and Characterization of Hybrid Materials Derived from Conjugated Copolymers and Reduced Graphene Oxide / A.Ch. Lazanas, A. Katsouras, M. Spanos, G.-M. Manesi, I. Moutsios, D.V. Vashurkin, D. Moschovas, C. Gioti, M.A. Karakassides, V.G. Gregoriou, **D.A. Ivanov**, C.L. Chochos, A. Avgeropoulos // Polymers.- 2022. – V. 14. – P. 5292. DOI: 10.3390/polym14235292.

Импакт-фактор: 4,967. Квартиль: Q1. Квартиль: K1.

37. K. Artopoiadis. Thermal and Bulk Properties of Triblock Terpolymers and Modified Derivatives towards Novel Polymer Brushes / K. Artopoiadis, C. Miskaki, G.-M. Manesi, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // Polymers. – 2023. -V. 15. – P. 848. DOI: 10.3390/polym15040848.
Импакт-фактор: 4,967. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.
38. G.-M. Manesi. Synthesis and Structural Insight into poly(dimethylsiloxane)-b-poly(2-vinylpyridine) Copolymers / G.-M. Manesi, I. Moutsios, D. Moschovas, G. Papadopoulos, C. Ntaras, M. Rosenthal, L. Vidal, G.G. Ageev, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // Polymers. – 2023. – V. 15. – P. 4227. DOI: 10.3390/polym15214227
Импакт-фактор: 4,967. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.
39. I. Moutsios. Defining Morphological Transformations of “Soft Nature” Diblock Viscoelastic Structured Polymers / I. Moutsios, K. Ntetsikas, G.-M. Manesi, G. Liontos, E.A. Nikitina, C.-Y. Chang, L. Vidal, N. Hadjichristidis, R.-M. Ho, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // Macromolecules. – 2023. - V. 56. – P. 6232–6246. DOI: 10.1021/acs.macromol.3c00659
Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.
40. M. Vatankhah-Varnosfaderani. Chameleon-like elastomers with molecularly encoded strain-adaptive stiffening and coloration / M. Vatankhah-Varnosfaderani, A.N. Keith, Y. Cong, H. Liang, M. Rosenthal, M. Sztucki, C. Clair, S. Magonov, **D.A. Ivanov**, A.V. Dobrynin, S.S. Sheiko // Science. – 2018. – V. 359. – P. 1509–1513. DOI: 10.1126/science.aar5308.
Импакт-фактор: 63,832. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.
41. C. Clair. Strained Bottlebrushes in Super-Soft Physical Networks / C. Clair, A. Lallam, M. Rosenthal, M. Sztucki, M. Vatankhah-Varnosfaderani, A.N. Keith, Y. Cong, H. Liang, A.V. Dobrynin, S.S. Sheiko, **D.A. Ivanov** // ACS Macro Letters. – 2019. – V. 8. – P. 530–534. DOI: 10.1021/acsmacrolett.9b00106.
Импакт-фактор: 7,015. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.
42. A. Keith. Bottlebrush bridge between soft gels and firm tissues / A. Keith, M. Vatankhah-Varnosfaderani, C. Clair, F. Fahimipour, E. Dashtimoghadam, A. Lallam, M. Sztucki, **D.A. Ivanov**, H. Liang, A. Dobrynin, S. Sheiko // ACS Central Science. – 2020. – V. 6. – P. 413-419. DOI: 10.1021/acscentsci.9b01216.
Импакт-фактор: 18,728. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.
43. D. Zhang. Tissue-adaptive materials with independent modulus and transition temperature control / D. Zhang, E. Dashtimoghadam, F. Fahimipour, X. Hu, Q. Li, E.A. Bersenev, **D.A. Ivanov**, M. Vatankhah-Varnoosfaderani, S.S. Sheiko // Advanced Materials. – 2020. – V. 32. - Article number 202005314. DOI: 10.1002/adma.202005314.
Импакт-фактор: 32,086. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.
44. A. Keith. Independently tuning elastomer softness and firmness through architectural modulation and self-assembly of bottlebrush network strands / A. Keith, C. Clair, A. Lallam, E. Bersenev, **D.A. Ivanov**, Y. Tian, A. Dobrynin, S.S. Sheiko // Macromolecules. – 2020. – V. 53. –P. 9306–9312. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c01725.
Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

45. F. Vashahi. Injectable hydrogels with tissue-adaptive gelation and mechanical properties / F. Vashahi, M. Martinez, Y. Cong, E. Dashtimoghadam, F. Fahimpour, A.N. Keith, E.A. Bersenev, **D.A. Ivanov**, E.B. Zhulina, K. Matyjaszewski, M. Vatankhah-Varnosfaderani, S.S. Sheiko // Science Advances. – 2022. – V. 8. DOI: 10.1126/sciadv.abm2469.

Импакт-фактор: 14,136. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

46. M. Maw. Brush architecture and network elasticity: Path to the design of mechanically diverse elastomers / M. Maw, B. Morgan, E. Dashtimoghadam, Y.J. Tian, E. Bersenev, A. Maryasevskaya, **D.A. Ivanov**, K. Matyjaszewski, A. Dobrynnin, S. Sheiko // Macromolecules. – 2022. – V.55. – P. 2940–2951. DOI: 10.1021/acs.macromol.2c00006.

Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

47. E.A. Bersenev. Bottlebrush Elastomers with Crystallizable Side Chains: Monitoring Configuration of Polymer Backbones in the Amorphous Regions during Crystallization / E.A. Bersenev, E.A. Nikitina, S.S. Sheiko, **D.A. Ivanov** // ACS Macro Letters. - 2022. - V. 11.- P. 1085–1090. DOI: 10.1021/acsmacrolett.2c00394.

Импакт-фактор: 7,015. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

48. E. Dashtimoghadam. Super- soft, firm, and strong elastomers toward replication of tissue viscoelastic response / E. Dashtimoghadam, M. Maw, A.N. Keith, F. Vashahi, Y.D. Gordievskaya, E.Yu. Kramarenko, A. Lallam, E.A. Bersenev, **D.A. Ivanov**, Y. Tian, A.V. Dobrynnin, M. Vatankhah-Varnosfaderani, S.S. Sheiko // Materials Horizons. - 2022. - V. 9. - P. 3022-3030. DOI: 10.1039/D2MH00844K.

Импакт-фактор: 14,356. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

49. M. Maw. Sticky Architecture: Encoding Pressure Sensitive Adhesion in Polymer Networks / M. Maw, E. Dashtimoghadam, A.N. Keith, B.J. Morgan, A.K. Tanas, E. Nikitina, **D.A. Ivanov**, M. Vatankhah-Varnosfaderani, A.V. Dobrynnin, S.S. Sheiko // ACS Central Science. – 2023. – V. 9. – P. 197–205. DOI: 10.1021/acscentsci.2c01407

Импакт-фактор: 18,728. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

50. M.R. Maw. Bottlebrush Thermoplastic Elastomers as Hot-Melt Pressure-Sensitive Adhesives / M.R. Maw, A.K. Tanas, E. Dashtimoghadam, E.A. Nikitina, **D.A. Ivanov**, A.V. Dobrynnin, M. Vatankhah-Varnosfaderani, S.S. Sheiko // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2023. – V. 15. – P. 41870–41879. DOI: 10.1021/acsami.3c07821

Импакт-фактор: 9,500. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

51. A.V. Dobrynnin. Forensics of polymer networks / A.V. Dobrynnin, Y. Tian, M. Jacobs, E.A. Nikitina, **D.A. Ivanov**, M. Maw, F. Vashahi, S.S. Sheiko // Nature Materials. – 2023. - V. 22. – P. 1394–1400. DOI: 10.1038/s41563-023-01663-5

Импакт-фактор: 41,200. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

Диссертация «Новый комплекс методов *in situ* физико-химического анализа с использованием синхротронного излучения» Иванова Дмитрия Анатольевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. - «Физическая химия» по химическим наукам.

Заключение принято на заседании Ученого совета факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ имени М.В. Ломоносова 29 февраля 2024 г. На заседании присутствовало 10 из 13 членов Ученого совета. Результаты голосования:
«За» - 10 чел., «против»- нет, «воздержались»- нет, протокол №1 от 29 февраля 2024 г.

Ученый секретарь ученого совета ФФХИ МГУ, к.ф.-м.н.

Насимова И.Р.

