

**ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук Казарян Полины Суреновны
на тему: «Омнифобные полимерные покрытия, получаемые в
сверхкритических средах»
по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения**

Анализируемая диссертационная работа представляет собой междисциплинарное исследование, в котором для достижения поставленных целей потребовалось решать проблемы, относящиеся к таким областям науки, как физика и химия полимеров, физическая химия поверхностных явлений, коллоидная химия и органический синтез. При этом основным объектом исследования являются полимерные пленки и покрытия, используемые для модификации свойств материалов. Несмотря на фундаментальный характер выполненных исследований, работа имеет и очевидную практическую направленность – на разработку новых путей модификации поверхности полимерных материалов, в том числе текстильных, обеспечивающих низкий гистерезис смачивания при пониженном содержании линейных перфторалкильных фрагментов. Ещё одним мотивом, объединяющим в единое целое выполненное в данной работе решение ряда задач из разных областей, явилось использование сверхкритической двуокиси углерода в качестве рабочей среды для проведения как синтеза, так и различных способов модификации поверхности полимерных материалов, включая получение скользких пропитанных жидкостью и скользких ковалентно-пришитых покрытий.

Актуальность выбранной темы исследования определяется как минимум тремя факторами. Во-первых, это фундаментальная важность разработки современных научных подходов к решению проблемы создания эксплуатационно стойких покрытий, эффективно защищающих поверхности материалов от воздействия агрессивных водных и неводных жидких сред.

Во-вторых, применение экологичной среды сверхкритической двуокиси углерода и переход к менее токсичным компонентам покрытий с укороченной длиной перфторалкильных фрагментов направлены на снижение экологической нагрузки на окружающую среду. Наконец, следует отметить перспективы применения полученных в данной работе поверхностей для решения практических задач, относящихся к ряду приоритетных направлений развития науки, технологий и техники Российской Федерации и перечню критических технологий Российской Федерации.

Во введении к диссертации кратко, но убедительно обосновано сведение разнообразных решаемых в работе задач в единое по смыслу и содержанию исследование, сформулированы результаты, составляющие научную новизну диссертационной работы и положения, выносимые на защиту. Эти краткие формулировки подробно раскрываются и обосновываются, а положения убедительно доказываются в последующих главах диссертации.

В литературном обзоре (глава 1) представлено краткое описание состояния вопроса в разных областях, относящихся к решаемым в работе проблемам. Трудно представить себе литературный обзор, в котором дотошный оппонент не нашёл бы недостатков, тем более, когда диссертация охватывает не одну, а сразу несколько обширных научных областей. Вместо этого, я не буду детально анализировать эту часть диссертации, а перейду сразу к оригинальным разделам, в которых описано то, что сделано самим диссертантом.

В методическом разделе (глава 2) представлено описание методологии проведения синтеза компонентов покрытия, формирования собственно покрытий и исследования фазовых диаграмм компонентов покрытий в среде околоскритического и сверхкритического диоксида углерода. Также представлены многочисленные методики, которые были использованы для подробной характеристики свойств использованных исходных полимеров и

полученных материалов и покрытий. В целом раздел написан четко и ясно, за небольшими исключениями, которые будут отражены в замечаниях ниже.

В последующих четырех главах описаны результаты исследования физико-химических свойств синтезированных полимерных материалов и полученных на их основе композитных покрытий. На взгляд рецензента, не очень удачно выбраны названия для этих глав. В трех главах названия начинаются со слова «синтез», хотя сам синтез описан в главе 2. Что касается собственно изложения материала в этих главах, то они написаны хорошим и понятным языком, с логичной последовательностью изложения. Каждая из глав заканчивается краткими выводами, суммирующими полученные в главе результаты. Все сделанные выводы логично следуют из представленных экспериментальных данных и их подробного обсуждения в соответствующей главе. Достоверность полученных результатов подтверждается взаимной согласованностью результатов, полученных различными взаимодополняющими методиками, воспроизводимостью данных в повторных экспериментах, применением современных экспериментальных подходов, верификацией методик и качественным согласием полученных данных с литературными данными для близких по свойствам экспериментальных систем.

Конечно, все представленные в главах 3-6 диссертации результаты являются новыми и оригинальными, тем не менее, хотелось бы особо выделить два из них, которые, как мне представляются, могут положить начало развитию новых направлений исследований в создании многофункциональных полимерных покрытий. Во-первых, в диссертации впервые предложен способ получения скользких пропитанных жидкостью пористых поверхностей (SLIPS), в котором нанесение пропитки осуществляется в среде сверхкритического диоксида углерода, и доказана эффективность такого подхода. Вторым важным новшеством является подход к получению ковалентно-пришитых жидкоподобных слоев, использующий в качестве ковалентно-пришиваемых боковых цепей те же

олигомерные фрагменты, что и применяемые для сшивки полимерной матрицы, но с одной ковалентно-пришиваемой терминальной группой. Такой подход обеспечивает сочетание повышенной эксплуатационной стойкости получаемых покрытий с однородностью «объемных» характеристик полимерного слоя.

Основные научные положения диссертации полностью изложены в 7 научных статьях, опубликованных в высокорейтинговых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI. Автореферат отражает содержание диссертации.

При общем положительном впечатлении от представленной диссертационной работы, некоторые моменты всё же вызывают вопросы и/или требуют уточнения.

1. При достаточно подробном изложении большинства использованных методик, ничего не написано (и не приведены библиографические ссылки) про суть методов, заложенных в стандартные методики ААТСС (Американской ассоциации текстильных химиков и колористов), а использованная методика ASTM (стр. 158, 162) в Главе 2 даже не упоминалась. Для технического отчета в упомянутую ассоциацию, наверное, номера методики достаточно, но в научной работе необходимо хотя бы кратко изложить проведенные эксперименты.
2. Для определения углов смачивания в работе методом сидящих капель в работе использована цифровая обработка с аппроксимацией формы капли уравнением Юнга-Лапласа (стр. 73). Такая аппроксимация позволяет определить не только углы смачивания, но и ряд других полезных параметров – объем капли, контактный диаметр, поверхностное натяжение – дающих информацию о происходящих при контакте капли с покрытием процессах. Однако никаких дополнительных данных в тексте

диссертации не приводится. Пыталась ли автор диссертации использовать эти дополнительные возможности метода?

3. В дополнение к вопросу 2: на приведенных на рис. 29 (стр. 92 диссертации) изображениях капель не очень просто определить положение межфазной границы покрытие–капля из-за сильного рассеяния на ворсистой подложке. Как решалась эта проблема при анализе эволюции смачивания?
4. На стр. 112 диссертации написано: «Связь силы адгезии с углом скольжения капли задается вторым законом Ньютона (12)». Однако соотношение (12) представляет собой выражение для составляющей силы тяжести вдоль поверхности подложки, стремящейся заставить каплю двигаться вдоль подложки. Это выражение не имеет отношения ни ко второму закону Ньютона, ни к силе адгезии.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования и, как уже отмечалось, общего положительного впечатления от представленной работы. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения» (по физико-математическим наукам), а именно следующим ее направлениям: молекулярная физика полимерных цепей; синтез олигомеров; целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями, а также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Работа оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Полина Суреновна Казарян заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории поверхностных сил
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН),

ЕМЕЛЬЯНЕНКО Александр Михайлович

05.12.2023

Контактные данные:

Емельяненко Александр Михайлович

тел.: ' , e-mail: ame@phychе.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы: 119071 Москва, Ленинский просп. 31 корп. 4

ИФХЭ РАН, лаборатория поверхностных сил

Сайт: <http://www.phychе.ac.ru>

Тел.: 7(495)9554601; e-mail: dir@phychе.ac.ru

Подпись сотрудника ИФХЭ РАН

А.М.Емельяненко удостоверяю

Начальник отдела кадров ИФХЭ РАН

05.12.2023

Медведева