

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию 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

Создание покрытий, обладающих одновременно гидрофобными и олеофобными свойствами (омнифобными свойствами), базируется на решении задач совершенно разных областей науки. Физическая химия, материаловедение, аналитическая и коллоидная химия с применением математического аппарата обосновывают междисциплинарный характер таких работ. Учитывая все более широкое применение композиционных материалов на полимерной основе (ПКМ) в различных областях промышленности (судостроении, самолетостроении, производство специального и спортивного инвентаря и одежды), разработка омнифобных покрытий затрагивает и такие области химической науки, как химия высокомолекулярных соединений. Современный подход к синтезу соединений в сверхкритических флюидах характеризуется экологической безопасностью, малостадийностью, отсутствием необходимости очистки получаемого продукта и, зачастую, безотходным характером синтеза, что обуславливает перспективность такого подхода и расширение областей его применения. **Актуальность** диссертационной работы П.С. Казарян обусловлена объединением научных основ, методических подходов описанных выше областей химической науки и применением современных высокоточных физико-химических методов анализа для решения конкретных практических задач.

Необходимо отметить, что предложенный в работе способ создания омнифобных покрытий на текстильной ткани за счет добавления нефторированных мономеров в структуру сополимеров на основе

фторированных метакрилатов крайне важен с точки зрения соблюдения Российской Федерацией решений Стокгольмской конвенции о внесении в список запрещенных или ограниченных в применении высокофторированных органических кислот, солей и соединений на их основе, содержащее фторированную алкильную группу. Новые методы получения омнифобных материалов с контролируемыми стабильными при эксплуатации этих материалов свойствами также определяют **актуальность и важность** поставленных задач и предложенных путей их решения.

Научная новизна диссертации заключается: в разработке и реализации методики одностадийного синтеза омнифобных покрытий на основе тонких пленок полимерных гелей, допированных лубрикантом в среде сверхкритического CO_2 ; получении оригинальных супергидрофобных сшитых покрытий на основе сополимеров перфтор-трет-гексилбутилметакрилата и гидроксиэтилметакрилата на тканях из растворов сополимеров в сверхкритическом CO_2 ; получении и демонстрации улучшенных гидрофобных при сохранении олеофобных свойств новых покрытий на основе сополимеров винилпивалата, гидроксиэтилметакрилата и перфторгексилэтилметакрилата на тканях из растворов сополимеров в сверхкритическом CO_2 ; выявлении факта, что зависимость силы зацепления капель воды и гексадекана (тестовых жидкостей) от степени набухания гелевых пленок при переходе от сухих к пропитанным лубрикантом тонким фторметакрилатным пленкам хорошо описывается моделью гистерезиса Жоани и де Жена; впервые экспериментально продемонстрирована взаимосвязь между антиадгезионными и упругими свойствами покрытий на основе полидиметилсилоксана с привитыми цепями, полученными в растворах в CO_2 под давлением, на гладких и тканевых подложках.

Работа состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы, изложена на 181 страницах текста, содержит 56 рисунков, 12 таблиц и 127 библиографических наименований.

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, степень ее научной проработанности, сформулированы цели, задачи, научная новизна, практическая значимость, методология исследований и основные выносимые на защиту положения.

В первой главе приведен обзор литературы, в котором рассмотрены существующие подходы к созданию омнифобных покрытий, теоретические модели для описания силы зацепления тестовой капли на поверхностях различной природы, обсуждены возможности применения сверхкритического CO_2 при синтезе омнифобных покрытий и недостатки жидкофазных методов модификации материалов. Обзор литературы завершается выводами, из которых обоснованно следует постановка цели и задач исследования.

Во второй главе изложены экспериментальные подходы и методы получения омнифобных покрытий на тканевых подложках в среде сверхкритического CO_2 , схематично представлены использованные установки высокого давления и этапы синтеза покрытий разных типов, изложены основные методики характеристики полученных материалов.

Третья глава посвящена созданию тонких пленочных гидро- и омнифобных покрытий в среде сверхкритического CO_2 на основе сополимеров винилпивалата и перфторгексилэтилметакрилата, полиперфтор-третгексилбутилметакрилата и полигидроксиэтилметакрилата, исследовано фазовое поведение смесей полимер/ CO_2 . Исходя из фазовых диаграмм, были выбраны условия (давление, температура) для получения на ткани пленок полимеров из растворов в сверхкритическом CO_2 и проведен анализ морфологии покрытий. Показано, что добавление звеньев винилпивалата и гидроксиэтилметакрилата в состав сополимеров позволило улучшить адгезию пленок к поверхности ткани, оценены омнифобные и ресурсные характеристики полученных покрытий на текстильных материалах. Продемонстрировано, что как гомо-, так и сополимерные покрытия демонстрируют супергидрофобные свойства, введение ВП звеньев в состав

полимера не приводит к снижению олеофобных свойств, несмотря на малое содержание групп CF_3 .

Четвертая глава посвящена *одностадийному* синтезу в среде сверхкритического CO_2 фторметакрилатных пленок, допированных жидкостью с низким поверхностным натяжением (SLIPS-покрытия) и исследованию их свойств. Получена фазовая диаграмма состояния системы лубрикант (полиоксаперфторбутилбромид)/ CO_2 , охарактеризовано поведение системы. Установлено положительное влияние наличия лубриканта на распределение неровностей по поверхности пленок. Показана устойчивость полученных образцов к смачиванию набором тестовых жидкостей (вода и предельные углеводороды от гексадекана до декана). Проверка выполнения соотношения Фурмиджа – зависимости силы зацепления от энергетических характеристик поверхности – показало, что увеличение количества жидкой фазы в геле ведет к резкому снижению значений угла скольжения и динамического гистерезиса краевого угла смачивания за счет преобладания сил вязкого трения и снижения вклада зацеплений за дефекты полимерной матрицы в адгезию тестовой капли, что может быть перспективным для построения теоретической модели зависимости гистерезиса краевого угла смачивания тонких пленок полимерных гелей от степени набухания. Исследована устойчивость покрытий к вымыванию лубриканта при погружении в воду.

В пятой главе изложены результаты исследования зависимости силы зацепления капель воды и гексадекана от степени набухания тонких гелевых пленок, полученных *двухстадийной* методикой. Равновесная степень набухания $Q_{равн}$ оценена из классической теории Флори-Ренера. Для серии образцов с разным содержанием масла-лубриканта в матрице покрытий получили степенные зависимости оценочного расклинивающего давления, возникающего в тонкой набухшей полимерной пленке, от толщины геля и зависимость силы зацепления от кажущейся степени набухания тонких полимерных гелей, проведено моделирование силы зацепления в

предположении, что преобладающий вклад в зацепления вносит взаимодействие с полимерными звеньями, а малая шероховатость пленки не дает вклада в гистерезис краевого угла смачивания. Для значений степени набухания больше и меньше равновесной ($Q < Q_{\text{равн}}$ и $Q > Q_{\text{равн}}$) определены зависимости между поверхностной долей полимера, объемной долей полимера и степенью набухания геля. Полученные результаты могут представлять интерес для уточнения существующих теоретических описаний силы зацепления капель на гетерогенных полимерных поверхностях.

В шестой главе рассматриваются антиадгезионные покрытия на основе полидиметилсилоксана с привитыми гибкими цепями. Предложена новая одностадийная методика синтеза таких покрытий в среде сверхкритического CO_2 и исследованы силы зацепления и упругие свойства пленок при варьировании числа боковых цепей. Получена экспериментальная зависимость силы зацепления и гистерезиса краевого угла смачивания капель воды от числа привитых цепей для пленок на гладких кремниевых подложках. Выявлена корреляция между силой зацепления и упругими свойствами покрытий. Показано, что даже без добавления дополнительного сшивающего агента возможно получение антиадгезионных устойчивых покрытий на основе полиметилгидроксилоксана и моновинил-терминированного полидиметилсилоксана на тканях в сверхкритическом CO_2 .

В Заключение сформулированы основные выводы работы. Основные выводы соответствуют положениям, выносимым на защиту.

Основные результаты диссертации опубликованы в 7 статьях в ведущих международных реферируемых журналах, включенных в список ВАК, 4 из них опубликованы в ведущих профильных журналах высокого уровня (Q1). Таким образом, результаты работы верифицированы на стадии рецензирования и при ознакомлении научной аудитории с опубликованными данными. Таким образом достоверность результатов, составивших основу оппонируемой работы, подтверждена. Результаты работы были доложены на российских конференциях, что свидетельствует об **апробации работы**.

Достоверность и обоснованность представленных в работе результатов базируется на использовании современного комплекса экспериментальных методов синтеза и характеристики материалов и экспериментальных данных, полученных взаимосвязанными методами исследования.

По диссертации необходимо сделать следующие замечания:

1. В Личном вкладе диссертанта (стр. 13) отмечено, что «Синтез мономеров и сополимеров проводился коллегами из Института элементоорганических соединений РАН к.х.н. А.А. Тютюновым и к.х.н. А.И. Стахановым». Это не является личным вкладом диссертанта. И далее автор упоминает, что синтез полимеров проводился сотрудниками другого института. Вызывает вопрос целесообразность постановки синтетической задачи, подробное описание условий синтеза и методики в этой главе диссертации. Без потери сути эту главу из диссертации на присуждение ученой степени кандидата физ-мат. наук можно полностью исключить.

2. В работе использовано достойное похвалы количество физико-химических методов исследования, в том числе структурных. Однако результаты и выводы, сделанные, например, на основании анализа ИК-спектральных данных, вызывают вопросы: Какова была толщина пленок? Учитывая, что коэффициент поглощения у CF- и CSi-групп высокий, то чтобы избежать выхода величины оптической плотности за предел допустимых значений, в режиме пропускания толщина прозрачных в ИК-области пленок должна быть около 10 мкм. И второе: на стр. 82 и 83 приведены ИК-спектры сополимеров в координатах «относительная интенсивность - волновое число». Относительно чего и как рассчитывали ординату?

3. Стр. 73: «Гидрофобные свойства оценивали путем измерения КУС в процессе испарения капли воды на покрытии». На рис. 19 приведена «Принципиальная схема синтезированных пленок», и структурные формулы сшивающих агентов. Наличие атомов кислорода в sp^3 -гибридизации способствует образованию Н-связей с водой. Как вы учитывали эти взаимодействия при измерении краевого угла смачивания, угла скольжения и

гистерезис? Учитывали ли возможное набухание полимера при контакте с водой?

4. Стр. 91: «Для покрытий С6 и С6–ВП40-60 в начальный момент значения КУС составляли $155^\circ \pm 6^\circ$ для С6 и $161^\circ \pm 4^\circ$ для С6–ВП, соответственно». Верно ли я понимаю, что с учетом ошибки определения краевого угла смачивания эти значения относятся к одной дисперсии и различия между ними статистически незначимы?

5. Стр. 95: «Покрытия на основе полученных сополимеров, нанесенные из растворов в сверхкритическом CO_2 на текстильные материалы, демонстрируют улучшенные гидрофобные свойства при сохранении олеофобных свойств. Это может быть связано с улучшенной адгезией к волокнам и более однородной морфологией получаемых сополимерных покрытий». Как гидрофобные поверхностные свойства покрытий связаны с адгезией к волокнам подложки?

6. Стр. 124. «Количество ОН-групп в полимерных пленках со сшивкой и без нее оценивали с помощью ИК-спектроскопии, результаты представлены на Рис. 42. Мольная доля ОН-групп была оценена как $14 \pm 2\%$ ». Спектры пленок регистрировали в режиме пропускания или отражения? На подложке или были использованы самонесущие пленки? Какая толщина пленок (если спектры регистрировали в режиме пропускания)? Как оценивали количество ОН-групп? Метод ИК-спектроскопии не является безэталонным, т.е. количественные определения должны базироваться на строгом соответствии «концентрация–сигнал» для стандартных образцов, или относительно внутреннего стандарта. Приведенные на рисунках 24, 25 и 43 спектры неинформативны, их вид не соответствует заявленному разрешению в $0,5 \text{ см}^{-1}$.

7. В тексте диссертации используются жаргонные выражения, прямой перевод англицизмов и неудачные формулировки, например: 1) стр. 7: «В данной работе предлагается изучение методов решения описанных проблем с помощью применения суб- и сверхкритического диоксида углерода». 2) рис.2 -

стр. 19: на рисунке и в подписи-обсуждении перепутаны рис. А и Б (Касси-Бакстера и Венцеля). 3) стр. 43: «Наличие фторсодержащих звеньев С6 в сополимерах можно оценить путем сравнения относительной интенсивности пиков колебаний $\text{CF}_3\text{-CF}_2$ групп в диапазоне $745\text{--}730\text{ см}^{-1}$, $1325\text{--}1365\text{ см}^{-1}$ (валентные) и пиков *полизамещенных валентных колебаний CF групп* в диапазоне $1100\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах С6, ВП и С6-ВП». 4) стр. 64, стр. 109 и далее: «скользкие свойства». 5) стр. 86, 87: «давление точки помутнения увеличивается с температурой (Рис. 26)», «росту давления фазовой сегрегации». 6) аббревиатура КУС появляется без ее введения в основной текст (стр. 11). Далее ее расшифровка приводится в списке сокращений и на стр. 17. 7) стр.46 «...показано, что СК CO_2 *позволяет наносить ультратонкие однородные пленки фторированного сополимера Teflon AF*» наверно, не СК CO_2 , а применение его? 8) стр. 68 «Измерения ИК-Фурье-спектроскопии проводились на ИК-Фурье-спектрометре». 9) стр. 81: «приемлемые выходы» при полимеризации, причем выход в весовых процентах оценен от 75 до 41, что есть граница приемлемости? 10) стр. 83: «Количество ОН-групп оценивали по сравнению относительных пиков интенсивностей пика вибраций ОН-групп в районе $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ »; 11) стр. 93: «такая упаковка недоступна для крестообразных перфтор-трет-гексильных боковых цепей хС6 из-за стерических ограничений».

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. 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 также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также 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 Казарян П.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент по специальности 02.00.06 Высокомолекулярные соединения, ведущий научный сотрудник лаборатории спектральных и хроматографических исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Костина Юлия Вадимовна

27.11.2023

Контактные данные:

тел.: , e-mail: julia@ips.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.06 Высокомолекулярные соединения

Адрес места работы: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Лаборатория спектральных и хроматографических исследований

Тел.: +7(495) 954-42-75; e-mail: tips@ips.ac.ru

Подпись ведущего научного сотрудника ИНХС РАН Костиной Юлии
остоверяю: