

**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**

Диссертационная работа П. С. Казарян посвящена проблематике создания омнифобных покрытий (не смачивающихся жидкостями различной природы). Такие покрытия перспективны для использования в различных отраслях промышленности (энергетика, судо- и автомобилестроение, авиация, медицина), а также при создании предметов бытового применения (ткани, стекла, корпуса бытовой техники и электроники). Несмотря на то, что уже имеются коммерческие предложения таких покрытий, их дальнейшее совершенствование, в первую очередь, упрощение процессов получения и улучшение долговечности, является актуальной практической задачей.

Изучение смачивание твердой поверхности жидкостью – хорошо разработанный раздел науки о поверхностных явлениях. Общие закономерности явления смачивания, влияние на него поверхностной энергии, неоднородности и шероховатости твердого субстрата, а также природы и интенсивности межмолекулярных взаимодействий в жидкости известны и обманчиво просты. Однако при решении задачи обеспечения несмачиваемости твердой поверхности жидкостями с низкой энергией когезии исследователи встречаются с менее тривиальными и гораздо менее изученными явлениями.

В связи с вышеизложенным, тема диссертационной работы П. С. Казарян актуальна как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Диссертационная работа представляет собой завершённое исследование, изложена на 181 странице, полученные результаты проиллюстрированы 56 рисунками и 12 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 127 источников. Работа состоит из введения, 6 глав

(литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов и списка цитируемой литературы.

Во введении автор определяет цели и задачи исследования, обосновывает актуальность, научную ценность работы и практическую значимость исследований. Содержание этого раздела традиционно и не вызывает вопросов.

Литературный обзор (глава 1) содержит основные общие сведения об объектах исследования: описаны соответствующие классы веществ и материалов, а также методы их получения, упомянуты их основные свойства и важные в контексте диссертационной работы особенности и сформулированы их недостатки и известные на момент постановки исследования пути их решения; описаны соответствующие методы исследования и подходы к теоретическому описанию сопутствующих процессов. Особое внимание уделено возможности применения процессов в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  для получения омнифобных покрытий и преимуществ этого подхода по сравнению с классическими методами. Эта глава написана содержательно, живым языком, с минимальным количеством опечаток, поэтому читать литературный обзор очень приятно и можно рекомендовать его в качестве одного из первых текстов исследователям, приступающим к работе в рамках данной тематики. Особенно хочется отметить высокий уровень иллюстраций (к сожалению, не для всех очевидно заимствованных из литературы рисунках есть ссылки на оригинальную работу в подписи – для рис. 4 и 7 они есть только в сопутствующем тексте – поэтому не до конца понятно, насколько качество иллюстраций является исключительной заслугой автора). Можно придраться к отдельным неудачным формулировкам (например, вместо кальки с английского «вязкоэластичность» в отечественной литературе больше принят термин «вязкоупругость», вместо использованного несколько раз словосочетания «трехфазная линия контакта» следовало бы писать «линия трехфазного контакта», некоторые сомнения вызывает термин «мягкие твердые

поверхности» (с. 40) и т. п.). Эти неточности, как и довольно немногочисленные опечатки в тексте главы 1 не мешают восприятию информации. Заключение по литературному обзору и, соответственно, постановка задачи логично вытекают из содержания главы 1.

Экспериментальная часть (глава 2) описывает объекты исследования и использованные в работе методы. Описания практически исчерпывающие, но к ним имеется ряд незначительных уточняющих вопросов:

- В табл. 1 указаны условия синтеза серий сополимеров, причем использованы температуры 60 либо 64°C и объемы реактора 10 либо 20 мл. Из дальнейшего изложения не вполне ясно, являются ли эти различия значимыми (влияющими на результат синтеза).

- При описании синтеза ПДМС покрытий (с. 61) следовало бы указать значения  $r$ ,  $n$ ,  $sc$  в формулах исходных веществ ПМГС, виПДМС и виПДМС, соответственно. Вероятно, они имеются в цитированных источниках [81, 82], но стоило бы их продублировать и в тексте диссертации, так как они важны для понимания некоторых из результатов работы. В зависимости от длины цепи виПДМС индуцированные им сшивки должно рассматривать либо как тетра-, либо как трифункциональные, причем во втором случае количество сшивок удвоится по сравнению с первым. Судя по фрагменту обсуждения на с. 155 верно второе, но однозначно это из текста работы не следует.

- На той же с. 61 приведена формула для расчета параметра  $x$ , характеризующего состав синтезированных полимерных покрытий. Очевидно, этот параметр возрастает с увеличением количества виПДМС в смеси (при прочих равных нагрузках), но физический смысл этого параметра не вполне ясен. Соотношение плотностей сшивки и прививки зависят от соотношения виПДМС и виПДМС в смеси, а плотность прививки должна учитывать не количество молекул ПМГС (как следует из приведенной формулы), а количество реакционноспособных SiH групп, то есть учитывать



степень полимеризации ПМГС. Причина же включения в мольное отношение реагентов количества катализатора совсем не ясна.

- Параметры  $n_g$ ,  $n_x$  и  $n_{sc}$ , приведенные на рис. 19 (с. 61) расшифрованы в тексте работы лишь на с. 144, что сильно затрудняет понимание (я еще вернусь к этому замечанию).

- Не вполне понятно упоминание диаметра зонда и механической нагрузки при описании эксперимента по термогравиметрии (с. 68). Возможно, этот абзац посвящен термомеханическому анализу?

- При описании метода Зисмана (Цисмана) на с. 73 было бы более корректно говорить, что было определено критическое поверхностное напряжение смачивания. Оценка же удельной поверхностной энергии твердой фазы эта величина, в классическом изложении метода, дает только при изучении смачивания неполярной поверхности неполярными жидкостями – условие, очевидно, не выполняющееся для воды и разбавленных водных растворов изопропанола. Оценка поверхностной энергии твердого тела по этим данным требует дополнительных пояснений.

Главы 3–6 посвящены изложению полученных в работе экспериментальных результатов, описанию их обработки, а также обсуждению полученных данных. В конце каждой главы сформулированы краткие выводы, четко и лаконично суммирующие обсуждение в соответствующей главе. Полнота и достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Обсуждение четко базируется на полученных экспериментальных данных, а выводы, в свою очередь, логично вытекают из обсуждения. В качестве общего замечания можно указать на то, что из-за использования в работе многочисленных и разнообразных систем, которые с трудом могли бы быть обозначены единообразно, за изложением полученных результатов не всегда просто уследить. Например, как было указано выше, результаты изучения материалов, синтез и схематическая структура которых описаны на рис. 61, обсуждаются начиная со с. 138. Не могу назвать это однозначным недостатком текста, скорее – неизбежной особенностью работы

и использованием большого количества систем. Возможно, повторное описание образцов при их обсуждении (даже ценой частичного дублирования материала из главы 2) упростило бы понимание текста.

Как сильную сторону представленного текста хочется отметить, что на протяжении всей работы автор строит обсуждение и делает выводы на основании целого комплекса экспериментов, а не останавливается на единственном методе исследования. Поэтому сделанные ниже замечания и комментарии не следует воспринимать как сомнение в достоверности выводов по работе. Несмотря на наличие замечаний по отдельным аспектам работы, именно использование набора взаимно дополняющих и подтверждающих друг друга методов исследования придает надежность и убедительность сделанным выводам.

- Согласно результатам, приведенным в табл. 4 и 5, введение в мономерную смесь сомономера «ОН» в случае образцов С6–ВП–ОН приводит к заметному снижению выхода и значительному увеличению среднечисловой молярной массы по сравнению с сополимером С6–ВП50-50, тогда как в случае полимера хС6 добавление того же сомономера приводит к некоторому увеличению выхода при неизменной молярной массе. Хотелось бы увидеть четкое объяснение противоположным эффектам и, возможно, предположения о направлении этого эффекта для более широкого круга мономеров.

- К обсуждению на с. 80. Я не вполне согласен, что обеднение сополимера хС6–ОН20 сомономером ОН связано с неоднородной полимеризацией. Приведенные в табл. 5 значения не противоречат немного более высокой относительной реакционной способности второго сомономера в полимеризации, без привлечения предположения о неоднородности. Кроме того, на этой же странице сделано утверждение о том, что «сходство молекулярных масс при варьировании молярных соотношений мономеров и времени полимеризации может указывать на неоднородность состава полученных сополимеров». Мне не вполне понятно, как неизменность (равно как и изменчивость) молекулярной массы полимера на высоких конверсиях

может говорить что-то о неоднородности состава. Возможно, следует пояснить, что именно автор вкладывает в понятие «неоднородность».

- К обсуждению данных ДСК на с. 84. Не может ли появление дополнительного пика на термограммах быть связано с блочной структурой сополимера?

- Вызывает также вопрос утверждение на с. 93–94 «сополимер ... был синтезирован вновь со сниженным временем полимеризации. По данным ГПХ это не привело к снижению молекулярных масс, что свидетельствует о том, что все времена полимеризации были выбраны с избытком». Для классической радикальной полимеризации как раз сложно ожидать заметного увеличения молекулярной массы в зависимости от продолжительности полимеризации; о достаточности выбранной продолжительности следует судить по выходу полимера.

- Понимание термограмм на с. 101 (рис. 33) затруднено тем, что потеря массы фиксирована относительно общей массы полимерного образца со стеклом. Можно ли как-то оценить потерю массы именно полимерного покрытия? С чем связано увеличение массы в случае ПОПФББ?

- В обсуждении на с. 103–104, в котором связываются набухание и степень сшивки сетки, игнорируется тот факт, что не все номинально присутствующие в образце сшивки (даже в предположении полной конверсии реакционноспособных групп, а ведь она могла быть и не полной) являются эластически активными. Хотя это не меняет принципиально валидность сделанных выводов, следует иметь в виду, что неидеальность структуры сетки также может приводить к завышенному относительно теории значению набухания, наряду с присутствием избытка лубриканта.

- К обсуждению на с. 110 о вытеснении капель лубриканта: имеются ли сведения о растворимости ПОПФББ в различных растворителях при нормальных условиях?

- На с. 116 отмечается, что при загрузке 10 и 30 мкл ПОПФББ в реактор гелевое покрытие не достигает равновесной степени набухания.

Достигается ли равновесное набухание покрытия, если на такой материал нанести дополнительно избыток ПОПФББ уже после извлечения из реактора?

- В главе 5 «для того, чтобы исключить влияние лубриканта на морфологию и шероховатости и изучить влияние только степени набухания на скользящие свойства, была разработана двухэтапная методика синтеза...». Однако одновременно с изменением по сравнению с главой 4 методики синтеза, были также изменены природа покрытия и масла. С чем связано такое изменение и применима ли методика из главы 5 для материалов из главы 4?

Отмечу, что высказанные замечания не заставляют усомниться в основных выводах как отдельных глав, так и работы в целом, так как данные выводы основаны на анализе комплекса характеристик (а, следовательно, отдельные фрагменты анализа подкрепляют друг друга). Кроме того, обнаруженные закономерности хорошо согласуются с общими представлениями о смачивании, привлеченными автором для обсуждения и объяснения полученных результатов.

Таким образом, актуальность избранной темы, обоснованность положений, выносимых на защиту, научных выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна, не вызывают сомнений. 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. Диссертация 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.



Соискатель Казарян Полина Суреновна заслуживает присуждения ученой степени физико-математических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры коллоидной химии  
химического факультета

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Московский государственный университет имени  
М.В.Ломоносова»

Карпушкин Евгений Александрович

Контактные данные:

тел.:

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

Тел.: 7(495)9391031; e-mail: karpushkinea@my.msu.ru