

Заключение диссертационного совета МГУ.013.3

по диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Решение диссертационного совета от «14» декабря 2023 г. № 18

О присуждении Казарян Полине Суреновне, гражданке Российской Федерации,
ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Омнифобные полимерные покрытия, получаемые в сверхкритических средах» по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения принята к защите диссертационным советом МГУ.013.3 19 октября 2023 г., протокол № 16.

Соискатель Казарян Полина Суреновна, 1995 года рождения, в 2019 году окончила магистратуру физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», в 2023 году окончила аспирантуру того же ВУЗа.

Соискатель работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории физической химии полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук».

Диссертация выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научные руководители:

Галлямов Марат Олегович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор РАН, профессор кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»;

Кондратенко Михаил Сергеевич, кандидат физико-математических наук старший научный сотрудник кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Официальные оппоненты:

Емельяненко Александр Михайлович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории поверхностных сил Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»;

Карпушкин Евгений Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры коллоидной химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»;

Костина Юлия Вадимовна, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории металлоорганического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 11 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 7 работ, все опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения. Все статьи индексируются в базах Scopus, Web of Science, RSCI.

Перечень статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и RSCI:

1. Казарян П.С. Омнифобные покрытия на основе сополимеров винилпивалата и перфторгексилэтилметакрилата, получаемые в сверхкритическом диоксиде углерода / Казарян П. С. , Зефиоров В. В. , Эльманович И. В., Стаханов А.И., Кондратенко М.С., Хохлов А.Р. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2019. — Т. 61, № 2. — С. 134–138. Вклад автора — 0,7.

Kazaryan P.S. Omniphobic coatings based on vinyl pivalate–perfluorohexylethyl methacrylate copolymers formed in supercritical carbon dioxide / Kazaryan P.S., Zefirov V.V., El'manovich I.V., Stakhanov A.I., Kondratenko M.S., Khokhlov A.R. // Polymer Science, Series A. — 2019. — Vol. 61, no. 2. — P. 157–161. IF= 1 (WoS); Вклад автора — 0,7.

2. Kazaryan P.S. Superhydrophobic coatings on textiles based on novel poly(perfluoro-tert-hexylbutyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) copolymer deposited from solutions in supercritical carbon dioxide / Kazaryan Polina S., Tyutyunov Andrey A., Kondratenko Mikhail S., Elmanovich Igor V., Stakhanov Andrey I., Zefirov Vadim V., Gallyamov Marat O., Blagodatskikh Inesa V., Khokhlov Alexey R // Journal of Supercritical Fluids. — 2019. — Vol. 149. — P. 34–41. IF=4,577 (WoS); Вклад автора — 0,4.

3. Казарян П.С. Гидрофобные свойства пленок сополимера винилпивалата и 1Н,1Н-перфтор-4-метил-3,6-диоксаоктилметакрилата, получаемых в сверхкритическом диоксиде углерода / Казарян П.С., Тютюнов А.А., Стаханов А.И., Зефиоров В.В., Галлямов М.О., Кондратенко М.С., Хохлов А.Р. // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. — 2020. — Т. 490, № 1. — С. 62–66. Вклад автора — 0,4.

Kazaryan P.S. Hydrophobic Properties of Poly(vinyl pivalate-co-1H,1H-perfluoro-4-methyl-3,6-dioxaoctyl methacrylate) Fabricated in Supercritical Carbon Dioxide // Kazaryan P.S., Tyutyunov A.A., Stakhanov A.I., Zefirov V.V., Gallyamov M.O., Kondratenko M.S., Khokhlov A.R. // Doklady Physical Chemistry. — 2020. — Vol. 490, no.1 — P. 4–7. IF=0,9 (WoS); Вклад автора — 0,4.

4. Казарян П.С. Взаимосвязь омнифобных свойств и степени набухания SLIPS-покрытий на основе тонких пленок полимерных гелей / Казарян П.С., Харитонов Е.П., Макаев С.В., Гулин А.А., Кондратенко М.С. // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. — 2021. — Т. 497, № 1. — С. 41–47. Вклад автора — 0,7.

Kazaryan P.S. Relationship between the Omniphobic Properties and the Swelling Degree of SLIPS Coatings Based on Polymer Gel Thin Films / Kazaryan P.S., Kharitonova E.P., Makaev S.V., Gulin A.A., Kondratenko M.S. // *Doklady Physical Chemistry*. — 2021. — Vol. 497, no. 1. — P. 28–33. IF=0,9 (WoS); Вклад автора — 0,7.

5. Kazaryan P.S. Reducing the contact angle hysteresis of thin polymer films by oil impregnation in supercritical carbon dioxide / Kazaryan Polina S., Agalakova Maria A., Kharitonova Elena P., Gallyamov Marat O., Kondratenko Mikhail S. // *Progress in Organic Coatings*. — 2021. — Vol. 154. — P. 106202(1-10). IF = 6,6 (WoS); Вклад автора — 0,7.

6. Kazaryan P.S. Study of the droplet pinning force in the transition from dry to liquid-infused thin polymer films / Kazaryan P.S., Gallyamov M.O., Kondratenko M.S. // *Langmuir*. — 2022. — Vol. 38, no. 3. — P. 1114–1123. IF = 3,9 (WoS); Вклад автора — 0,7.

7. Kazaryan P.S. Dependence of slippery and elastic properties of thin polymer films on the grafted flexible sidechain amount / Kazaryan Polina S., Gritsevich Daniil K., Gallyamov Marat O., Pestrikova Anastasiya A., Gulin Alexander A., Kirianova Alina V., Kondratenko Mikhail S. // *Langmuir*. — 2023 — Vol. 39, no. 20. — P. 7029–7045. IF = 3,9 (WoS); Вклад автора — 0,4.

На автореферат поступил 1 дополнительный положительный отзыв.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их профессиональной квалификацией и наличием публикаций в области физики и химии высокомолекулярных соединений.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании совокупности выполненных автором исследований получены научные результаты и решены научные задачи, имеющие значение как для развития физики высокомолекулярных соединений, так и для развития технологических подходов к созданию омнифобных покрытий.

Основные результаты работы:

– В среде сверхкритического CO₂ получены новые омнифобные сополимерные покрытия на основе перфторалкилметакрилатов со сниженным содержанием фторуглеродных звеньев за счет добавления звеньев винилпивалата. Покрытия демонстрируют выраженные олеофобные свойства, сверхгидрофобность и несмачиваемость водно-спиртовыми смесями на уровне гомополимерных фторированных покрытий. Реализованная процедура сшивания позволила существенно повысить устойчивость покрытий на тканях полиэтилентерефталата к циклам стирок.

– В среде сверхкритического CO₂ получены новые сверхгидрофобные сшитые сополимерные покрытия на основе впервые синтезированного перфтор-трет-гексилбутилметакрилата (хС6) и гидроксиэтилметакрилата (ОН). Сополимерные покрытия на основе сополимеров хС6-ОН позволяют придавать текстильным материалам стабильные сверхгидрофобные свойства и обладают улучшенной адгезией к ткани по сравнению с гомополимерным покрытием хС6.

– Предложена методика одноэтапного синтеза тонких омнифобных гелевых SLIPS-покрытий в среде СК CO₂. Полученные покрытия демонстрируют устойчивость к смачиванию широким спектром тестовых жидкостей от воды до предельных углеводородов. Показано, что свойствами гелевых покрытий можно эффективно управлять, меняя степень набухания пленок.

– Показано, что для изученных тонких гелевых покрытий на основе фторметакрилатов сила зацепления капель воды и гексадекана резко падает с ростом степени набухания покрытий; данная зависимость хорошо согласуется с моделью гистерезиса Жоани и де Жена. Продемонстрировано, что с помощью сверхкритической импрегнации возможно контролируемо варьировать микросодержания лубриканта в покрытии и таким образом управлять силой зацепления капель тестовых жидкостей на поверхности.

– Получены стойкие скользкие покрытия на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) с привитыми цепями на гладких подложках и тканях в среде CO₂ под давлением. Показано, что сила зацепления капель за покрытия на кремниевых подложках сначала снижается с ростом числа привитых цепей, а затем растет, что может быть связано со снижением упругих свойств пленок.

Предложенные в диссертационной работе методики создания стабильных, более экологичных омнифобных и гидрофобных покрытий могут найти широкое применение для промышленной модификации материалов различной морфологии (к примеру, тканей, аэрогелей, пористых газопроницаемых электродов). Выявленные и охарактеризованные в результате работы зависимости свойств полученных полимерных пленок от их структуры (степени набухания, содержания привитых боковых цепей) дополняют существующие представления о физике смачивания таких покрытий, а также важны для предсказания свойств и дизайна покрытий с заданными омнифобными свойствами и долговечностью.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Впервые синтезированные фторметакрилатные сополимеры: 1) на основе перфторгексилэтилметакрилата и винилпивалата со сниженным содержанием фтора и 2) на основе перфтор-трет-гексилбутилметакрилата являются эффективными гидро- и/или олеофобными агентами, с помощью которых можно получать тонкие равномерные антиадгезионные покрытия на текстильных материалах путем нанесения из растворов в сверхкритическом (СК) CO₂.

2. Новая разработанная методика одноэтапного синтеза позволяет получать тонкие фторированные гелевые SLIPS-покрытия в среде СК CO₂. Силой зацепления капель на таких покрытиях можно управлять путем варьирования степени набухания пленок.

3. Зависимость силы зацепления для капель воды и гексадекана от степени набухания фторметакрилатных тонких полимерных пленок в жидкости-лубриканте может быть описана моделью гистерезиса Жоани и де Жена.

4. Разработанная методика синтеза позволяет одноэтапно получать скользкие ПДМС покрытия с привитыми боковыми цепями в среде CO_2 под давлением на гладких подложках и тканях. Немонотонная зависимость антиадгезионных свойств таких покрытий при росте числа боковых цепей в матрице может быть связана с изменением упругих свойств пленки.

На заседании 14.12.2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Казарян Полине Суреновне ученую степень кандидата физико-математических наук специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 5 докторов наук, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - 14, «против» - 0, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета МГУ.013.3
доктор физико-математических наук,
профессор

А.В. Уваров

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.013.3
доктор физико-математических наук, доцент

И.А. Малышкина

14 декабря 2023 г.