

ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Чекурова Кирилла Евгеньевича на тему «СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»

Разработке способов создания супергидрофобных покрытий уделяется возрастающее внимание. Смачиваемость поверхности, с одной стороны, определяется значением удельной свободной поверхностной энергии, а с другой шероховатостью. Амфифильные сополимеры, состоящие из гидрофобных и гидрофильных полимерных блоков, являются перспективными материалами для создания супергидрофобных покрытий, сочетающих низкую удельную свободную поверхностную энергию и оптимальную шероховатость. Представленная работа Чекурова Кирилла Евгеньевича является **высокоактуальной и практически значимой**, так как направлена на синтез сополимеров с различным соотношением блоков 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и систематические исследования поверхностных свойства покрытий из таких сополимеров.

Научная новизна работы определяется тем, что в диссертации обсуждаются оригинальные результаты исследования условий для разработки методики оптимального синтеза сополимеров ПФС и ГЭМА. Изучены условия получения узкодисперсных блок сополимеров; использование полимеризации с обратимой передачей цепи (**ОПЦ**) позволило получить сополимеры различным соотношением блоков. В качестве ОПЦ-агента был успешно использован 2-циано-2-пропил-дитиобензоата, полимеризация ПФС и ГЭМА в присутствии ЦПТБ была исследована **впервые**. Обнаружено, что настройка соотношение длин блоков ППФС и ПГЭМА определяет возможность получения супергидрофобных покрытий.

Диссертация Чекурова К. Е. изложена на 99 страницах, включает 17 схем, 32 рисунка и 8 таблиц. Список литературы содержит 88 наименований. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав и списка используемой литературы.

Во **Введении** сформулирована актуальность темы и цель работы; обоснована постановка работы. В этой части диссертации обсуждаются задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава представляет из себя литературный обзор, который посвящен актуальности синтеза супергидрофобных функциональных покрытий. В этом разделе обсуждаются возможности использования фторсодержащих сополимеров для создания покрытий, обладающих способностью к самоочищению от загрязнений различного типа. Рассмотрена роль химической структуры и надмолекулярной организации для получения материалов с контролируемыми свойствами смачиваемости. Обосновано, что использование амфифильных фторированных блок сополимеров является перспективным способом создания супергидрофобных покрытий. Показано, что ОПЦ-полимеризация является перспективным подходом для синтеза фторсодержащих сополимеров заданной структуры. Проведен анализ эффективности ОПЦ-агентов, обсуждаются возможности ЯМР-спектроскопия для изучения кинетики ОПЦ полимеризации.

Вторая глава содержит описание использованных в работе соединений, условий синтеза ПФС и ГЭМА и их сополимеров. Рассмотрены экспериментальные подходы по исследованию кинетики полимеризации и характеристики структуры полученных высокомолекулярных соединений, обсуждаются методы нанесения полимерных покрытий и их испытаний.

Для исследования высокомолекулярных соединений и условий, контролирующих их синтез был использован, в основном, набор традиционных современных методов: гель-проникающая хроматография, ЯМР-спектроскопия, динамическое светорассеяние, электронная

микроскопия, энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия, ИК-спектроскопия, гравиметрия и элементный анализ.

Морфологию поверхности полимерных покрытий на хлопкополиэфирной ткани изучали методом сканирующей электронной микроскопии, для получения характеристик поверхностных свойства пленок был определен статический краевой угол смачивания. Квалифицированное и адекватное использование этих методов обеспечило надежность полученных результатов и обоснованность выводов.

В **Третьей главе** обсуждаются возможности использования ОПЦ полимеризации для синтеза диблок сополимеров ПФС и ГЭМА, возможности получения супергидрофобных покрытий на основе полученных амфифильных сополимеров. В этой части работы обсуждается успешный выбор эффективного ОПЦ-агента и инициатора, способного обеспечить двухстадийную полимеризацию; оптимальные условия проведения процесса и последовательность стадий получения диблок-сополимеров. В результате разработанной методики синтеза удалось получить представительный набор сополимеров с различным сочетанием как длины фторированного (гидрофобного), так и гидрофильного полимерных блоков.

Синтезированные образцы позволили провести систематическое изучение влияния структуры полученных образцов на свойства смачиваемости покрытий, полученных на основе сополимеров. Подробно исследованы энергетические характеристики и поверхностные свойства полимерных покрытий, нанесенных на подложки различного типа. Предпринята попытка изучения масштаба шероховатости полученных покрытий. Сделан обоснованный вывод о том, что соотношение длины гидрофильного блока и гидрофобного блока является основным фактором, определяющим переход гидрофобных покрытий в супергидрофобные.

На мой взгляд, сильной стороной работы является комплексный характер проведенных исследований, посвященных разработке как

оптимальных методик синтеза амфифильных сополимеров ППФС и ПГЭМА, так и систематическим исследованиям влияния структуры на свойства поверхности.

Ключевым результатом, определившим успех исследований, является выбор ОПЦ-агента 2-циано-2-пропил-дитиобензоата (ЦПТБ), эффективного для полимеризации как ПФС, так и ГЭМА. Выбор этого агента базируется на подробных оригинальных исследованиях кинетики процессов полимеризации и сополимеризации. Это позволило Чекурову К. Е. получить блок-сополимеры варьируемого состава.

К наиболее интересным научным результатам, с моей точки зрения, следует отнести заключение о том, что причиной увеличения скорости полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента является повышение локальной концентрации ПФС в зоне реакции за счет формирования надмолекулярных агрегатов блок сополимеров. Этот результат значим с точки зрения выяснения влияния супрамолекулярной организации на протекание полимеризации.

Исследования, составляющие научную новизну работы, проведены лично Чекуровым К. Е. и в работах других авторов не описаны. Результаты, полученные при использовании современных физико-химических методов, являются достоверными. Выводы диссертации обоснованы и отвечают полученным результатам.

Однако работа вызывает некоторые вопросы и замечания.

В разделе 3.2.1 обсуждаются результаты, посвященные исследованию химического состава покрытий, нанесенных на хлопкополиэфирную ткань. В таблице 8 приведено процентное содержание атомов С, О и F на поверхности хлопкополиэфирной ткани. Разница между расчетными и полученными значениями практически во всех случаях многократна, поэтому достоверность полученных результатов вызывает сомнение. В диссертации отмечено, что «подобная разница может быть обусловлена тем, что глубина проникновения электронного пучка в эксперименте ЭДС превышает толщину покрытия», тем не менее, полученные данные используются для интерпретации результатов и

в других разделах диссертационной работы. Непонятна также плодотворность использования ИК спектроскопии для исследования ультратонких покрытий (раздел 3.2.1).

Вызывает удивление столь высокое экспериментально обнаруженное содержание фтора в образце 10-3 (таблица 8) по сравнению с другими образцами даже близкого состава.

В разделе 3.2.2 обсуждается, что «Исследование покрытия из $\text{H}_{78}\text{-F}_{103}$ на стекле с помощью ПЭМ показало, что для него характерна сферическая морфология из ППФС сфер с диаметром 30 нм, диспергированных в матрице из ПГЭМА (Рис. 25 а). На Рис. 25 (б) показано двухмерное АСМ-изображение пленки из сополимера $\text{H}_{32}\text{-F}_{197}$, химически пришитого на гидрофилизированное стекло». Непонятно почему эти данные не обсуждаются для других образцов, неясно, почему автор считает, что именно ППФС микрофазы имеют сферическую форму.

К работе есть и редакционные замечания:

1. Не все используемые сокращения приведены в списке сокращений
2. Рис.25. неудачный масштаб ПЭМ-изображения пленки, микродомены плохо заметны
3. Масштабы для СЭМ-изображений (рис 26) мелкие и плохо читаемые

Сделанные замечания носят частный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Работа представляет собой законченное в рамках поставленной задачи исследование, выполненное на высоком научном и методическом уровне.

Работа изложена ясно и последовательно хорошим литературным языком; оформлена в соответствии с правилами ВАК. Материалы диссертации отражены в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и в 3 тезисах докладов на конференциях.

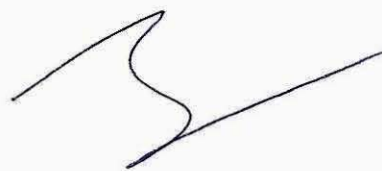
Диссертация Чекурова К. Е. на тему «**СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**» является законченной научно-квалификационной работой и соответствует паспорту специальности **02.00.06 – высокомолекулярные соединения (пункты 2, 3, 7, 9)**. Она отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям (п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013), а ее автор Чекуров Кирилл Евгеньевич заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности **02.00.06 – высокомолекулярные соединения.**

30.04.2021 г.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник ИСПМ РАН,
доктор химических наук (спец. 02.00.06)

Зезин Алексей Александрович



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) 117393, Российская Федерация, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70; тел: 8(495)332-58-63; e-mail: zezin@ispm.ru; сайт: www.ispm.ru

Подпись д.х.н. Зезина Алексей Александровича заверяю

Ученый секретарь ИСПМ РАН к. х. н.

Гетманова Елена Васильевна



117393, Российская Федерация, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

тел.: +7 (495) 335-91-00; e-mail: getmanovaev@ispm.ru; сайт: www.ispm.ru