

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Чекурова Кирилла Евгеньевича** «Синтез амфифильных диблок-сополимеров и получение супергидрофобных покрытий на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Чекурова Кирилла Евгеньевича посвящена синтезу новых амфифильных диблок-сополимеров двухстадийной радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация) 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), а также получению и исследованию покрытий на основе данных диблок-сополимеров.

Актуальность темы. Для создания супергидрофобных покрытий, как правило, используют полимеры с линейными перфторалкильными фрагментами, содержащими от 4 до 14 (C4-C14) фторированных атомов углерода. С увеличением длины этих фрагментов снижается поверхностная энергия, и существенно улучшаются репеллентные свойства покрытий вследствие формирования более плотной и однородной упаковки CF_3 групп на поверхности за счет усиления взаимодействий между более длинными цепями и их частичной кристаллизации. Существенным недостатком полимеров, содержащих длинные линейные цепи с более чем 8 (C8) фторированными атомами углерода, является их высокая токсичность, обусловленная выделением при деструкции материала перфтороктановой и перфтороктансульфоновой кислот. В связи с этим в ряде стран введены ограничения, направленные на полное прекращение производства соединений с C8 и более длинными перфторалкильными цепями. В этом отношении работа Чекурова К.Е., посвященная направленному синтезу диблок-сополимеров ПФС и ГЭМА и созданию на основе полученных полимеров покрытий, эффективно отталкивающих как полярные, так и

неполярные жидкости без использования опасных соединений с C8-C14 перфторалкильными группами, является крайне актуальной.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части с описанием объектов исследования, подходов и методов, применяемых в работе (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 99 страницах печатного текста и содержит 17 схем, 32 рисунка, 8 таблиц и 88 библиографических ссылок.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, представлены основная цель и задачи работы.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертационного исследования. Литературный обзор разделен на три части. Первая часть посвящена ОПЦ-полимеризации фторсодержащих мономеров, в частности производных стирола. Приведены примеры полимеризации фторстиролов с различными ОПЦ-агентами, описаны условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. Во второй части рассматривается метод ЯМР-спектроскопии, как инструмент в оценке эффективности ОПЦ-агентов. В третьей части рассмотрены различные подходы создания супергидрофобных покрытий на основе амфифильных фторсодержащих блок-сополимеров.

Во второй главе описаны экспериментальные подходы и методы, применяемые в работе. Перечислены используемые реагенты и способы их очистки. Детально описаны методики синтеза гомополимеров и диблок-сополимеров ПФС и ГЭМА, а также способы нанесения полимерных покрытий на гладкие (кремниевые пластины) и шероховатые (хлопкополиэфирная ткань) подложки. Описаны также методы, использованные для характеристики синтезированных полимеров и полимерных покрытий (ЯМР- и ИК-спектроскопия, элементный анализ, гель-проникающая хроматография, динамическое рассеяние света (ДРС), ПЭМ и СЭМ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (СЭМ-ЭДС),

методики измерения статических и динамических краевых углов смачивания водой и дийодметаном, а также гистерезиса краевого угла). Использование современных физических и стандартных методик подтверждает достоверность полученных результатов.

В третьей главе представлены основные результаты работы и их обсуждение. Первая часть диссертационного исследования посвящена нахождению оптимальных условий синтеза диблок-сополимеров двухстадийной ОПЦ-полимеризацией ПФС и ГЭМА в присутствии 2-циано-2-пропил-дитиобензоата (ЦПТБ) в качестве ОПЦ-агента и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора. Описаны условия и результаты серии экспериментов: синтез диблок-сополимеров при варьировании концентрации ОПЦ-агента, инициатора и времени полимеризации. Систематический анализ молекулярно-массовых характеристик и состава сополимеров позволил определить последовательность стадий синтеза диблок-сополимеров и найти условия получения диблок-сополимеров без примесей продуктов неконтролируемой радикальной полимеризации мономеров. Показано, что получение диблок-сополимеров следует начинать с синтеза поли-2-гидроксиэтилметакрилатного (ПГЭМА)-ОПЦ-агента, а для успешного получения диблок-сополимеров необходимо поддерживать следующие соотношения между концентрациями ПГЭМА-ОПЦ-агента и инициатора ДАК: $[ПГЭМА] / [ДАК] = 4 \div 5 / 1$.

Для изучения кинетики ОПЦ-полимеризации ПФС в присутствии низкомолекулярного ЦПТБ и ПГЭМА-ОПЦ-агентов Чекуров К.Е. выполнил мониторинг реакции с помощью 1H ЯМР-спектроскопии. Показано, что полимеризация ПФС в присутствии низкомолекулярного ОПЦ-агента протекает медленно со значительным индукционным периодом, в то время как в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента реакция начинается практически сразу (при повышении температуры до 60 °С) и протекает с высокой скоростью. Анализ спектров 1H ЯМР мономерно-полимерных реакционных смесей на самых ранних конверсиях позволил: 1) количественно оценить

константу передачи цепи для низкомолекулярного ОПЦ-агента, характеризующую эффективность ЦПТБ, 2) найти причину возникновения индукционного периода, связанного с образованием неактивных комплексов между мономером и ОПЦ-агентом. Для выяснения причин высокой скорости полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента с помощью ДРС было изучено поведение раствора диблок-сополимера ПФС и ГЭМА в ДМФА при 60°C, моделирующего реакцию на ранних конверсиях. Показано, что в модельной системе вследствие микрофазного расслоения образуются мицеллоподобные агрегаты с ППФС ядром. Ассоциативное поведение диблок-сополимерных макромолекул является возможной причиной увеличения скорости полимеризации ПФС вследствие повышения локальной концентрации мономера в зоне реакции за счет сольубилизации ПФС в гидрофобных ядрах мицеллоподобных агрегатов.

Вторая часть посвящена получению и исследованию химического состава, морфологии и поверхностных свойств покрытий из синтезированных полимеров на гладких и шероховатых подложках. Исследование морфологии покрытий из диблок-сополимеров на хлопкополиэфирной ткани показало, что они являются однородными и характеризуются наношероховатостью. Анализ данных СЭМ-ЭДС показал, что увеличение длины ППФС блока приводит к повышению содержания атомов F на поверхности покрытия. Максимальное содержание фтора $[F] = 19.7\%$ наблюдается при нанесении на ткань диблок-сополимера, состоящего из 32 звеньев ГЭМА и 197 звеньев ПФС ($H_{32}-F_{197}$).

Для оценки влияния концентрации и состава диблок-сополимеров на репеллентные свойства тканевых покрытий выполнены измерения статических и динамических краевых углов смачивания водой и дийодметаном. Результаты этих измерений показали, что основным фактором, определяющим превращение гидрофобных поверхностей в супергидрофобные и обеспечивающим стабилизацию состояния Касси, является соотношение длин ППФС и ПГЭМА блоков $R_n^{ПФС}/R_n^{ГЭМА}$. Переход покрытий из гидрофобных в супергидрофобные происходит при $R_n^{ПФС}/R_n^{ГЭМА}$

> 3.5. Максимальные значения краевых углов смачивания водой $\theta_{H_2O}^H = 158 \pm 4^\circ$ и дийодметаном $\theta_{CH_2I_2}^H = 107 \pm 3^\circ$ для покрытия из диблок-сополимеров (H₃₂-F₁₉₇) превышают аналогичные характеристики для покрытий из ППФС на 56 и 30°, соответственно, несмотря на то, что ДС содержит 14 мол. % гидрофильных ГЭМА звеньев.

Научная новизна полученных автором результатов несомненна и состоит в следующем:

-впервые детально исследована кинетика полимеризации ПФС в присутствии низкомолекулярного ОПЦ-агента и полиОПЦ-агента (ЦПТБ и ПГЭМА-ОПЦ-агент с концевой дитиобензоатной группой) *in situ* с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии, и определена константа передачи цепи на ЦПТБ $C_{11} = 77.4 \pm 2.2 \gg 1$. Установлено, что причиной появления индукционного периода при полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ является формирование неактивных комплексов между мономером и ОПЦ-агентом.

-найдены условия получения новых амфифильных диблок-сополимеров ПФС и ГЭМА с разными составом и молекулярно-массовыми характеристиками.

-показано, что основным фактором, определяющим превращение гидрофобных полимерных покрытий в супергидрофобные является соотношение длин ППФС и ПГЭМА блоков в ДС $P_n^{ПФС}/P_n^{ГЭМА}$.

Практическая значимость работы состоит в том, что синтезированные диблок-сополимеры могут быть применены для разработки грязеотталкивающих препаратов для спецодежды из текстиля или обуви, предназначенных для использования в условиях сильного загрязнения.

Работа Чекурова К.Е. прошла апробацию на всероссийских и международных конференциях. По материалам опубликовано пять статей в научных журналах, входящих в перечень ВАК, что удовлетворяет установленным требованиям по числу публикаций в журналах этой категории, предъявляемых к кандидатским диссертациям.

По содержанию, характеру методологии, целям, задачам и сформулированным выводам диссертационная работа Чекурова Кирилла

Евгеньевича в полной мере соответствует паспорту специальности **02.00.06 – Высокомолекулярные соединения в областях исследования 1, 2, 3, 5 и 9.**

Несмотря на высокую оценку диссертационной работы в целом имеются некоторые замечания:

1. несмотря на краткость и емкость литературного обзора, что можно квалифицировать как достоинства, нелишним было бы завершить его некоторыми выводами, которые актуализировали бы раздел «Результаты и обсуждения». Данное замечание носит субъективный характер;

2. при построении графических зависимостей было бы желательно указать доверительные интервалы для отдельных экспериментальных точек, а при соединении точек использовать не ломанную линию, а линию тренда, особенно в тех случаях, когда теоретические уравнения, описывающие экспериментальные зависимости, известны;

3. на стр.60, рис. 17 для первоначальной характеристики методом ИК-спектроскопии автор приводит спектр диблок-сополимера $H_{78}-F_{85}$, а для ИК-спектра покрытий на ткани уже другой - $H_{32}-F_{197}$ (стр. 68, рис 21). Логичней было бы представить ИК-спектр одного и того же диблок-сополимера в обоих случаях.

Указанные замечания носят характер рекомендаций и не умаляют актуальности, научной новизны и практической значимости диссертационной работы Чекурова К.Е., которая выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

По совокупности актуальности, научной новизны и практической значимости диссертация К. Е. Чекурова «Синтез амфифильных диблок-сополимеров и получение супергидрофобных покрытий на их основе», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для развития химии высокомолекулярных соединений в отрасли радикальной полимеризации в режиме псевдоживущих цепей и разработки новых супергидрофобных

покрытий на основе амфифильных диблок-сополимеров, и соответствует критериям п. 9. Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её Автор – **Чекуров Кирилл Евгеньевич** достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.**

29.04.2021 г.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцент (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), заведующий Кафедрой биоматериалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Межуев Ярослав Олегович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». Адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9. Телефон: 8-926-549-69-85, e-mail: valsorja@mail.ru

Подпись доктора химических наук, доцента, заведующего Кафедрой биоматериалов РХТУ им. Д.И.Менделеева Ярослава Олеговича Межуева
у д о с т о в е р я ю

Учёный секретарь

РХТУ им. Д.И.Менделеева



Н.К. Калинина