

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Тверской
государственный университет»,
д.ф.н., профессор



Л.Н. Скаковская

2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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.

Общая структура работы

Диссертационная работа К. Е. Чекурова посвящена исследованию особенностей радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация) 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и разработке на основе полученных данных методики синтеза амфифильных сополимеров ПФС с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) с целью создания супергидрофобных покрытий. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Работа изложена на 99 страницах, содержит 17 схем, 32 рисунка и 8 таблиц, список использованной литературы включает 88 наименований.

Актуальность темы исследования

Представленное диссертационное исследование является актуальным ввиду необходимости разработки новых полимеров для создания стабильных супергидрофобных покрытий устойчивых к агрессивным средам.

В настоящее время наиболее распространенными материалами для создания супергидрофобных покрытий являются фторполимеры с перфторалкильными группами. Плотная упаковка перфторалкильных фрагментов, содержащих более восьми фторированных атомов углерода на поверхности, позволяет достигать наименьших возможных значений поверхностной энергии, и в результате получать покрытия, не смачиваемые не только полярными, но и неполярными жидкостями. Однако длинные фторированные фрагменты не разлагаются в природе, а в результате деградации материала покрытия способны образовывать токсичные и биоаккумулятивные соединения. В связи с этим актуальной задачей является разработка подходов к созданию супергидрофобных покрытий без использования длинноцепных фторированных алкильных фрагментов.

Одним из подходов к получению супергидрофобных покрытий со сниженным содержанием фтора является применение полуфторированных блок-сополимеров. Такие полимеры в результате микрофазного расслоения могут образовывать нанощероховатые низкоэнергетические поверхности, на которых реализуется состояние Касси. При этом жидкость не может вытеснить воздух из полостей нанорельефа поверхности, что способствует увеличению краевых углов (КУ) и снижению гистерезиса КУ (ГКУ).

Полуфторированные ДС уже применялись ранее для создания супергидрофобных покрытий, однако, комплексное изучение влияния состава ДС на поверхностные свойства пленок из этих сополимеров до сих пор выполнено не было. В тоже время, учитывая тот факт, что при изменении состава ДС происходит изменение морфологии пленок, следует ожидать, что это приведет и к изменению поверхностных свойств пленок, поэтому актуальной является задача

изучения влияние изменения длин обоих полимерных блоков ДС на свойства пленок.

Актуальность работы К.Е. Чекурова заключается также в том, что для направленного синтеза фторсодержащих ДС с заданными свойствами он использовал современную методику - двухстадийную ОПЦ-полимеризацию. Изучение механизма ОПЦ-полимеризации с помощью спектроскопии ЯМР непосредственно в ходе процесса (*in situ*) позволило решить ряд проблем фундаментальной науки, в частности, объяснить причину появления индукционного периода и повышение скорости процесса в присутствии полимерных ОПЦ-агентов. Полученные результаты позволяют найти условия направленного синтеза ДС с заданными свойствами для получения супергидрофобных покрытий, что определяет актуальность данной работы, а также ее научное и прикладное значение.

Научная новизна

Автор предлагает для создания супергидрофобных покрытий использовать диблок-сополимеры (ДС), состоящие из гидрофобного полипентафторстирольного (ППФС) и гидрофильного (якорного) полигидроксиэтилметакрилатного (ПГЭМА) блоков. Такие сополимеры не содержат длинных перфторалкильных фрагментов и поэтому безопасны. Однако они способны в результате микрофазного расслоения образовывать на поверхности покрытий наноструктуры, которые в сочетании с низкой поверхностной энергией, обеспечиваемой блоками ППФС, приводят к реализации состояния Касси и делают поверхность супергидрофобной.

ДС были впервые синтезированы двухстадийной ОПЦ-полимеризацией 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Разработанная методика синтеза позволяет с высокой степенью контроля получать ДС с низким показателем полидисперсности и различным содержанием ПФС-блока в составе (от 37 до 86 мол.%).

В настоящей работе К.Е. Чекуровым впервые детально исследована полимеризация ПФС в присутствии низкомолекулярного и высокомолекулярного агентов передачи цепи (ОПЦ-агентов) с помощью метода *in situ* ^1H ЯМР-спектроскопии. Показано, что причиной индукционного периода является образование неактивных продуктов присоединения ПФС и низкомолекулярного ОПЦ-агента. Также благодаря мониторингу реакции на самых ранних стадиях определена константа передачи цепи C_n , служащая количественной оценкой эффективности ОПЦ-агента.

Установлено, что реакция полимеризации ПФС в присутствии полимерного ОПЦ-агента протекает практически без индукционного периода с более высокой скоростью, чем полимеризация ПФС в присутствии низкомолекулярного агента передачи цепи. Методом ДРС доказана самоассоциация ДС в процессе полимеризации, что является причиной более высокой скорости реакции.

Исследование поверхностных свойств покрытий выполнено с привлечением современных физико-химических методов, таких как: ИК-спектроскопия, ПЭМ, СЭМ и АСМ. Установлено, что основным критерием превращения гидрофобных покрытий в супергидрофобные является соотношение длин полимерных блоков $R_n^{\text{ПФС}}/R_n^{\text{ГЭМА}}$.

Научная новизна выполненного исследования заключается в разработке методики направленного синтеза амфифильных фторсодержащих ДС, а также в получении супергидрофобных покрытий с небольшим содержанием атомов фтора в составе ДС.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Выводы из диссертационной работы являются обоснованными и отражают основные результаты проведенного исследования. Автор широко применяет методы ГПХ, ЯМР-, ИК-спектроскопии для характеристики полученных полимеров, морфология тонких пленок исследована методом ПЭМ, а поверхность покрытий методами СЭМ и АСМ.

Практическая значимость

В работе впервые установлено влияние соотношения длин полимерных блоков $R_n^{\text{ПФС}}/R_n^{\text{ГЭМА}}$ на поверхностные свойства покрытий из ДС. Данный результат является важным с точки зрения практического применения синтезированных полимеров и получения супергидрофобных покрытий.

В ходе рассмотрения данной работы нами были сформулированы следующие замечания, перечисленные ниже.

Замечания

1. Для создания супергидрофобных покрытий диссертант делает ставку на использование фторсодержащих блок-сополимеров. При формулировке проблемы исследований в литературном обзоре большое внимание уделено обсуждению ОПЦ-полимеризации фторсодержащих полимеров, оценки эффективности различных ОПЦ-агентов и способов создания супергидрофобных покрытий. При этом автор справедливо отмечает опасность таких соединений вследствие выделения токсичных биоаккумулятивных перфтороктановых или перфтороктансульфоновых кислот, обладающих длительным периодом выведения из организма человека. В тоже время из литературы известны работы по созданию супергидрофобных покрытий на основе метакриловых полимеров, кремнеорганических полимеров и гидрокарбона. В силу большой экологической нагрузки по синтезу фторорганических сополимеров (хотя синтезируемы полимеры автор называет более безопасными), чем обоснован выбор именно фторорганических сополимеров? Конечно, фторполимеры обеспечивают низкую поверхностную энергию создаваемого покрытия, они обладают высокой химической, термической и износостойкостью. Однако насколько эти свойства выделяют фторсодержащие полимеры в сравнении с другими типами полимеров используемых для создания гидрофобных покрытий?

2. В экспериментальной части работы подробно описана полимеризация ПФС и ГЭМА в присутствии только ЦПТБ агента. В этой связи возникает два вопроса. Чем обусловлен выбор именно этого агента? Какими преимуществами

обладают синтезированные полимеры в сравнении с использованием других агентов, например, таких как ДДКИК, ЦБПК и ЦППТК?

3. Автор использует ПЭМ и АСМ для исследования морфологии полученных покрытий. Не совсем ясно, какие методы анализа фотографий были использованы для оценки степени шероховатости из полученных изображений? На основе каких характеристик из полученных фотографий автор делает выводы о свойствах сформировавшихся поверхностей?

4. В работе нет сравнения свойств полученных материалов с результатами других авторов. Без этого трудно понять, в чем проявляется преимущество разработанных диссертантом супергидрофобных покрытий?

5. Заключительная часть работы является очень краткой. В ней просто перечислены основные полученные результаты. Между тем этот раздел должен содержать подведение итогов проделанной работы, обобщение полученных результатов, определять вклад полученных результатов в развитие выбранной области науки.

Указанные замечания **не являются принципиальными**, не противоречат основным положениям диссертации и не **подвергают сомнению достоверность экспериментальных данных и сделанных из них выводов.**

Апробация работы и публикации

Основное содержание работы изложено в 5 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и в 3 тезисах докладов на конференциях. Диссертация Чекурова К.Е. написана хорошим русским языком в традиционной манере. Работа выполнена на высоком уровне с привлечением различных физико-химических методов анализа и является завершённым исследованием, представляющим научный интерес. **В представленных публикациях содержание диссертации отражено полностью.**

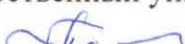
Результаты, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы к использованию в таких научных и учебно-образовательных центрах, как Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, Российский

технологический университет им. Д.И. Менделеева, Московский технологический университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Институт синтетических полимерных материалов и других ведущих научных центрах.

Представленная диссертационная работа **полностью соответствует** требованиям п.9-14 Положения ВАК «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 и приказа Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, полностью соответствует паспорту специальности ВАК 02.00.06 высокомолекулярные соединения, а ее автор Чекуров Кирилл Евгеньевич **заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук** по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

Отзыв подготовлен доктором химических наук, заведующим кафедрой физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет», профессором Пахомовым Павлом Михайловичем.

Отзыв обсуждён и утверждён на заседании кафедры физической химии (протокол № 8 от 8 апреля 2021 г).

Заведующий кафедрой физической химии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Тверской государственной университет»,
д.х.н., профессор  Пахомов П.М.

170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, Кафедра физической химии ТвГУ; рабочий телефон: +7(4822) 58-56-13 доб. 127, телефон; адрес электронной почты: physchem@tversu.ru

Подпись д.х.н., профессора
Павла Михайловича Пахомова заверяю,
Ученый секретарь ТвГУ, к.г.н.



Кравченко П.Н.