

ОТЗЫВ

официального оппонента **Пророковой Наталии Петровны** на диссертационную работу **Горина Максима Сергеевича «Получение и исследование свойств нанодисперсий полифторалкилакрилатов и композиций на их основе для модифицирования химических волокон»**, представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности **05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов**

Представленная диссертация изложена на 147 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, экспериментального раздела, методического раздела, выводов, списка литературы. Работа содержит 43 таблицы, 46 рисунков и 4 приложения, в число которых входит проект технологического режима на масло-, водоотталкивающую отделку ткани «Термол[®]» фторсодержащим препаратом на основе ЛФМ-Н-У и акт о наработке и исследовании свойств опытно-экспериментальных образцов ткани «Термол[®]», модифицированной фторсодержащим препаратом на основе ЛФМ-Н-У. Библиография включает 159 наименований.

Диссертационная работа Горина М.С. посвящена разработке способов получения нанодисперсных систем полифторалкилакрилатов и композиций на их основе, пригодных для придания волокнистым материалам антиадгезионных (масло-, водоотталкивающих) свойств.

Поскольку в настоящее время текстильные материалы с антиадгезионными свойствами приобретают все большую популярность, исследование, в котором проводится научное обоснование и разработка новых высокоэффективных и экономичных препаратов, необходимых для масло- и водоотталкивающей отделки текстильных материалов, несомненно,

является актуальным.

Обоснованность и достоверность научных положений диссертации, разработанной технологии, полученных результатов и выводов базируются на применении современных методов решения прикладных задач, использовании комплекса современных физико-химических методов и приборов. Она подтверждается воспроизводимостью и взаимной дополняемостью математически и статистически обработанных результатов, а также широкой апробацией на всероссийских и международных конференциях.

Научная новизна работы состоит в том, что диссертантом впервые получены нанодисперсии поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата с радиусом частиц около 44 нм за счет использования метода миниэмульсионной полимеризации при ультразвуковом диспергировании эмульсии мономера, а также обоснована роль ультразвукового воздействия в процессе полимеризации. В работе показана возможность направленного формирования на основе нанодисперсного фторполимерного латекса поли-ПФП и латекса СКД-1С композиционных частиц, обладающих эффективным модифицирующим действием.

Практическая значимость исследования является несомненной, т.к. автором разработан способ получения латекса полифторалкилакрилата с наноразмерными частицами (ЛФМ-Н-У) и композиции на его основе, применение которых для модифицирования волокнистых материалов обеспечивает придание материалам высоких антиадгезионных свойств. Особенно следует отметить, что использование предложенной композиции позволяет значительно сократить использование дорогостоящего фторполимерного латекса без ухудшения

свойств модифицированных материалов. Практическая значимость работы подтверждена актом о наработке и исследовании свойств опытно-экспериментальных образцов ткани «Термол[®]», модифицированной фторсодержащим препаратом на основе ЛФМ-Н-У, которое было осуществлено в экспериментальной лаборатории ЗАО «Энергоконтакт-Томилино», а влияние модификации на свойства ткани было оценено на основании испытаний, проведенных официально аккредитованным Испытательным центром «ИнтерСИЗ». По результатам испытаний технологом отделочного производства ЗАО «Энергоконтакт-Томилино» и руководителем Испытательного центра «ИнтерСИЗ» рекомендовано начать опытное производство препаратов и их опытное внедрение в условиях ЗАО «Энергоконтакт-Томилино».

Авторская библиография Горина М.С. по теме диссертации насчитывает 15 публикаций, из них 2 статьи в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК, 1 статья в сборнике трудов конференции, 12 тезисов докладов. Работа получила положительную оценку на целом ряде представительных Международных и Всероссийских конференций. Материал диссертации отражен в опубликованных работах достаточно полно. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

В литературном обзоре Гориним М.С. представлены и проанализированы общие положения теории смачивания, описаны основные типы соединений, а также наиболее интересные современные и перспективные методы гидро- и олеофобизации волокнистых материалов. Большое внимание автор уделяет свойствам фторполимерных латексов и методам их получения, особенно подробно рассматривая закономерности процесса

эмульсионной полимеризации. Проведенное Гориным М.С. изучение литературных источников позволяет ему выдвинуть аргументированное и логичное предположение о возможности повышения эффективности модифицирующего действия водных дисперсий полифторалкилакрилатов за счет получения и применения полимера-модификатора в виде наноразмерных частиц, а также об использовании в этих целях миниэмульсионной полимеризации.

В первом разделе экспериментальной части Горин М.С. рассматривает процессы механического и ультразвукового диспергирования латексов полифторалкилакрилатов и проводит оценку эффективности их использования для снижения смачиваемости волокнистых материалов. Показав, что диспергирование готовых латексов недостаточно влияет на размеры частиц латексов, а, следовательно, и на их модифицирующую способность, автор выдвигает предположение о возможности получения наноразмерных частиц латексов за счет использования метода миниэмульсионной полимеризации.

Следующий этап исследования Горина М.С. посвящен получению методом миниэмульсионной полимеризации нанодисперсий поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата и применению их для модифицирования волокнистых материалов. Автор показывает, что, изменяя условия получения эмульсионной системы, а, следовательно, и ее состав, можно регулировать механизм образования частиц и получать полимерные суспензии с заданным диаметром частиц и распределением их по размерам. На этом этапе диссертантом также проводится оценка возможности придания антиадгезионных свойств текстильным материалам посредством обработки последних растворами полифторалкилакрилатов в сверхкритическом диоксиде углерода. Сверхкритический диоксид

углерода является, в перспективе, уникальной средой для реализации экологически чистых процессов отделки текстильных материалов, организованных по замкнутому циклу. В качестве модифицирующего препарата в работе использован коагулюм латекса ЛФМ-Н, который является отходом при синтезе этого латекса методом водно-эмульсионной полимеризации. Результаты исследования свидетельствуют о высокой эффективности такой обработки. Автор показывает, что процесс модифицирования волокнистых материалов с целью придания им антиадгезионных свойств в среде сверхкритического диоксида углерода является высокоэффективным и экологически чистым. Кроме того, он позволяет решить проблему утилизации побочного продукта, образующегося в ходе эмульсионной полимеризации в виде коагулюма и исключить стадию термообработки материала в процессе модифицирования. Однако, поскольку в настоящее время этот метод трудноосуществим в промышленных условиях, в качестве наиболее технологически приемлемого диссертант рекомендует метод поверхностного модифицирования с использованием нанодисперсных латексов полифторалкилакрилатов. С помощью метода математического планирования эксперимента автор устанавливает оптимальные значения основных параметров процесса модифицирования.

Последний раздел экспериментальной части посвящен получению и использованию композиций на основе нанодисперсного латекса поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата для модифицирования волокнистых материалов. Автором экспериментально обоснован и оптимизирован состав модифицирующей композиции из смесей фторсодержащего латекса ЛФМ-Н-У с частицами наноразмерного уровня и нефторированного крупнодисперсного латекса СКД-1С, использование

которой обеспечивает придание текстильному материалу высоких антиадгезионных характеристик. Полученные результаты подтверждены результатами испытаний в условиях ЗАО «Энергоконтракт-Томилино» при модифицировании термостойкой ткани «Термол[®]», которая в своем составе содержит огнезащищенное вискозное волокно. Показано, что модифицирование приводит к заметному улучшению физико-механических характеристик текстильного материала.

В методическом разделе подробно описаны все использованные при проведении эксперимента методики.

Завершается работа конкретными и лаконичными выводами.

Следует особо отметить прекрасный стиль изложения - четкий, лаконичный, точный, стилистически верный. По практически полному отсутствию орфографических и пунктуационных ошибок чувствуется, что автор хорошо знает русский язык, что по нынешним временам заслуживает похвалы. Несмотря на общее хорошее впечатление от работы, по содержанию диссертации имеется ряд замечаний и вопросов.

1. Хотя выбор структуры работы является прерогативой автора, думаю, что расположение методической части после экспериментальной создает определенные неудобства при чтении диссертации: ведь недаром в любой статье методическая часть предваряет экспериментальную.
2. Неясно, как автор представляет структуру покрытия, которое формируется на поверхности каждой из образующих тканей нитей в результате модифицирования фторсодержащими препаратами. На стр. 44 диссертации говорится о том, что слой

частиц, осевших на волокно в результате гетерокоагуляции, в зависимости от размера частиц латекса занимает лишь тысячную или сотую долю поверхности. В то же время в дальнейшем тексте говорится о равномерном бездефектном слое модификатора на волокне (стр. 64). Судя по полученным результатам, верно скорее второе утверждение. Однако прямого подтверждения ему нет, хотя его можно было бы получить, в частности с помощью используемого в работе метода АСМ. Для этого нужно, аналогично проведенным в работе исследованиям, визуализировать поверхность латексного покрытия, только осажденного не на слюде или стекле, а на целлофановой и полиэфирной пленке.

3. Почему в работе не использовалась такая распространенная, предусмотренная ГОСТ характеристика водоотталкивающих свойств модифицированной ткани как водопоглощение? Она имеет понятный физический смысл, и использование её позволило бы сравнить дефектность структуры формируемых в различных условиях покрытий.
4. Повышение уровня антиадгезионных свойств модифицированного материала после промывки автор однозначно связывает с удалением ПАВ, входящего в состав модифицирующего слоя. Однако результаты модифицирования вискозной ткани полученными в различных условиях латексами ЛФМ-Н (табл. 2.4 стр. 53), свидетельствуют, что при одинаковом содержании в них ПАВ антиадгезионные свойства модифицированной ткани после стирки изменяются по-разному. Гораздо проще объяснить указанное явление удалением избытка

препарата, незафиксированного на поверхности волокнистого материала.

5. В продолжение предыдущего вопроса – почему автор не контролирует (и не варьирует) содержание модификатора на ткани? Ведь известно, что шероховатость ткани положительно влияет на гидрофобность только при нанесении на нее ультратонкого защитного слоя препарата, а наличие избытка гидрофобизатора приводит к снижению краевого угла смачивания.
6. В связи с вышесказанным проводимое в табл. 2.7 на стр. 60 сопоставление антиадгезионных свойств модифицированной в одних и тех же условиях латексом ЛФМ-Н вискозной и полиэфирной ткани не совсем корректно, т.к. латекс, скорее всего, обладает различной адгезией к гидрофильному целлюлозному и гидрофобному полиэтилентерефталатному волокнам, значит, формируемое на различных тканях покрытие будет обладать разной структурой и свойствами. Основная разница между этими тканями заключается отнюдь не в степени их шероховатости, на которую ссылается диссертант.
7. Очень высоко оценивая в целом работу, проведенную по исследованию влияния на антиадгезионные свойства тканей раствора полифторалкилакрилата в сверхкритическом диоксиде углерода, хочу отметить, автору, возможно, не удалось достичь декларируемой им цели: получить покрытие с максимально достижимыми антиадгезионными свойствами. Высказанное сомнение связано с тем, что формирование защитного покрытия диссертант проводил при максимальной растворимости коагулюма латекса ЛФМ-

Н, не контролируя при этом количества препарата, осаждаемого на ткани. При избытке осажденного препарата показатели гидрофобности могли существенно снижаться, так что у диссертанта в дальнейшем остается возможность продолжения этой интересной работы.

8. На стр. 82 автор говорит о достижении эффекта супергидрофобности, уточняя, что краевой угол смачивания превышает 130 градусов. Однако по принятой в литературе градации, на которую сам диссертант ссылается на стр. 10 литобзора, супергидрофобными считаются поверхности с краевым углом смачивания, превышающим 150 градусов. Возможно, это просто описка, и автор имел в виду не супер-, а ультра- или сверхгидрофобные свойства.

Вместе с тем хочу отметить, что приведенные выше критические замечания носят частный, дискуссионный характер, большинство вопросов содержит рекомендации для дальнейшего развития научного исследования диссертанта. Они не снижают общей положительной оценки работы и научной ценности результатов исследований.

Диссертация Горина Максима Сергеевича является научно-квалификационной работой, в которой изложены научно обоснованные технологические разработки в области получения фторсодержащих отделочных препаратов и использования их для придания текстильным материалам антиадгезионных свойств, имеющие существенное значение для отечественной химической и текстильной промышленности.

Учитывая все сказанное выше, следует отметить, что по актуальности поставленной задачи, научной и практической

значимости результатов и сделанных на их основе выводов диссертационная работа Горина М.С. полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г.), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник
лаб. 3-1 Института химии растворов
Российской академии наук



Пророкова Н.П.

21 мая 2014 г.

153045, Иваново, ул. Академическая, д. 1
Тел.: 8-493-233-64-33
E-mail: npp238@gmail.ru

