

УТВЕРЖДАЮ

Директор



ОАО «НИФХИ им. Л.Я.Карпова»

д.т.н. Куляпин В.П.

"30" мая 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертации А.Н.Матюшина «Исследование процесса бескапиллярного электроформования материалов с повышенной гидрофобностью», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

Разработка методов получения функционально активных полимерных, в том числе волокнистых материалов является одним из ведущих направлений развития химии и технологии высокомолекулярных соединений. В числе материалов этого типа заметное место занимают волокнистые материалы, обладающие повышенной гидрофобностью, востребованные в самых различных областях – при изготовлении защитной спецодежды, в медицине, строительстве.

Одним из перспективных методов получения волокнистых материалов с повышенной гидрофобностью является процесс электроформования волокон (ЭФВ-процесс) – одностадийный процесс, обеспечивающий формирование волокнистого материала с диаметром волокон, находящимся в наноразмерном диапазоне. Технология электроформования создает возможность направленного изменения свойств материала за счет изменения типа волокнообразующего полимера и морфологии волокнистого материала.

Актуальность поставленной в диссертации задачи А.Н.Матюшин определяет получением гидрофобных нановолокнистых материалов методом электроформования из растворов полимеров.

Диссертация имеет традиционную структуру – она содержит введение, литературный обзор, раздел, в котором представлены основные результаты и

проведено их обсуждение, методическую часть, выводы, список использованной литературы и приложение.

В литературном обзоре рассмотрено явление гидрофобности и принципы формирования гидрофобных поверхностей, методы получения и свойства гидрофобных материалов различного типа. Рассмотрены также работы в области процесса электроформования для различных применений. На основе рассмотренных работ диссертант определил задачи экспериментального исследования и способы их решения.

В качестве способа решения поставленной задачи получения нановолокнистых материалов диссертант выбрал электроформование растворов смесей карбоцепных полимеров, выпускаемых отечественной промышленностью, – полистирола (ПС), сополимеров тетрафторэтилена и винилиденфторида (Ф-42В), стирола и акрилонитрила (САН). Значительные различия в химическом строении этих полимеров обусловили необходимость проведения систематического исследования свойств растворов различного состава, определяющих возможность их переработки методом электроформования.

На основании проведенной диссертантом оценки качества двух органических растворителей (диметилформамида и диметилсульфоксида) как фактора, оказывающего влияние на конформацию макромолекул в растворе и их способность к ориентации, с использованием априорной оценки по методу Смолла-Ван-Кревелена был сделан вывод об ограниченной совместимости или полной несовместимости выбранных полимеров. При сопоставлении вязкостных характеристик разбавленных растворов индивидуальных полимеров и их смесей различного состава было установлено, что концентрационные зависимости вязкости смесей не подчиняются правилу аддитивности. Это послужило экспериментальным подтверждением сделанного на основании расчета вывода и позволило выбрать диметилформамид как растворителя, обеспечивающего наибольшую совместимость.

На основании результатов исследования реологических свойств растворов полимеров и их смесей, определения точек кроссовера и уточнения границ совместимости при построении фазовых диаграмм трехкомпонентных систем

Ф-42В-ПС-ДМФА и Ф-42В-САН-ДМФА был найден уровень концентраций растворов, удовлетворяющих требованиям ЭФВ-процесса. Была также определена зависимость физико-химических характеристик формовочных растворов (электропроводности, поверхностного натяжения) от их состава, что дало возможность определить технологические параметры, обеспечивающие устойчивость электроформования.

Выбранные технологические параметры процесса электроформования из растворов смесей полимеров позволили получить волокнистые материалы с диаметром волокон от 100 нм до 1400 нм, краевой угол смачивания которых составил 120-140°, водоупорность 13,8-18,6 кПа, воздухопроницаемость 120-130 л/м².с. Были получены данные при сравнении краевого угла смачивания волокнистых материалов и пленок того же состава. Показано, что, несмотря на представленную на основании электронной микроскопии пленки неоднородную двухкомпонентную структуру, как на поверхности (что придаёт ей шероховатость), так и внутри полимерного слоя, краевой угол смачивания нановолокнистых материалов на 30-40° превысил аналогичный показатель пленки.

А.Н.Матюшиным выполнен достаточный объем экспериментальных исследований с использованием современных физико-химических методов.

Научная новизна диссертации состоит в установлении основных характеристик состава и свойств растворов термодинамически несовместимых полимеров, определении условий их переработки методом электроформования, обеспечивающих достижение высокого уровня гидрофобности волокнистого материала.

Практическая значимость состоит в разработке процесса получения на установке бескапиллярного электроформования волокнистых материалов, обладающих повышенной гидрофобностью.

Диссертантом на основании полученных результатов разработан лабораторный регламент на получение опытных партий волокнистого материала с повышенной гидрофобностью на установке «Nanospider NS Lab».

Замечания, которые следует сделать по тексту диссертации:

- второй пункт «Научной новизны», заключающийся в «существенном влиянии незначительных добавок определенных полимеров», известен широко в научно-технической литературе в области электроформования и не представляет научной новизны;
- четвертый пункт «Научной новизны», заключающийся в «дополнительном увеличении гидрофобных свойств за счёт повышения шероховатости поверхности получаемых волокон», не подтвержден экспериментально, так как изображения микрофотографий пленок аналогичного состава не могут служить доказательством аналогичной поверхности волокон, полученных методом электроформования;
- в работе отсутствуют данные по сравнению разработанного материала с действующими аналогами;
- в литературном обзоре в пункте 1.2 «Технология электроформования и области ее применения» отсутствует обзор работ, выполненных по созданию и исследованию свойств гидрофобных материалов, полученных методом электроформования, несмотря на обилие работ в этой области;
- в экспериментальном разделе в некоторых подразделах отсутствует обсуждение полученных результатов и заключение по ним (метод ЯМР-релаксометрии, ТГА-анализ);
- из экспериментальных данных в части исследования зависимости диаметра получаемых волокон от параметров процесса, нет ясности, как определялся средний диаметр волокон (таблица 12), так как приведенные фотографии сделаны при небольшом увеличении, а в методической части (п. 3.14) не описана методика расчета среднего диаметра. Кроме того, в таблице 12 указан не средний диаметр волокон, а разброс по диаметрам волокон;
- не проведено исследование определения оптимального среднего диаметра для увеличения показателя гидрофобности материала, его сорбционной способности и фильтрующих свойств;
- в работе недостаточно проведены исследования эксплуатационных свойств разработанных материалов. Отсутствует измерение и определение

физико-механических характеристик, характеристика паропроницаемости волокнистых материалов;

- при исследовании краевых углов смачивания волокнистых материалов данные представлены при разных диаметрах волокон, являющихся определяющим показателем наряду с химическим составом волокон для гидрофобности волокнистых материалов, поэтому вывод о влиянии оптимального состава волокна вызывает сомнения;

- экспериментальных данных по исследованию водоупорности недостаточно, и они приведены при различной поверхностной плотности и различных диаметрах волокон сравниваемых материалов;

- на стр. 116 диссертационной работы неправильно приведена цель оценки возможности применения полученных материалов для воздушной фильтрации, в том числе средств индивидуальной защиты органов дыхания с помощью сорбции синтетического машинного масла, что не соответствует принятым ГОСТам;

- пункт 7 выводов, определяющий влияние состава волокон на коэффициент фильтрующего действия, неверен, так как в соответствии с теорией фильтрации коэффициент фильтрующего действия определяется только диаметром волокна при прочих равных условиях процесса фильтрации.

В качестве пожелания ведущая организация отмечает, что во введении следовало бы более полно обосновать актуальность представленной работы с указанием проблемы на российском рынке, подтверждающей постановку работы. При этом цели и задачи работы сформулированы в большей степени для проведения физико-химических исследований в области электроформования из полимерных растворов. Следовало бы поставить задачу создания опытной технологии получения материала и его практического применения.

Диссертация А.Н. Матюшина является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи разработки способа получения высокоэффективных волокнистых материалов с повышенной гидрофобностью, имеющей значение для развития технологии переработки полимеров методом электроформования. Полученные результаты могут быть использованы при

проведении исследований по разработке процессов электроформования и получения материалов с повышенной гидрофобностью в НИФХИ им. Л.Я.Карпова, ФГБУ «НИИ комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний» СО РАМН, ФГУП «Государственный научный центр лесопромышленного комплекса», Саратовском государственном университете, Московском государственном университете дизайна и технологии и в учебных программах высших учебных заведений, ведущих подготовку бакалавров и магистров по направлению «Химическая технология».

Материал диссертационного исследования адекватно отражен в автореферате и в 8 научных работах, в том числе в 2 статьях в рекомендованных ВАК изданиях и 6 тезисах и сборниках докладов на конференциях.

Диссертация А.Н. Матюшина «Исследование процесса бескапиллярного электроформования материалов с повышенной гидрофобностью» отвечает требованиям к кандидатским диссертациям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, а её автор Матюшин Андрей Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании секции ученого совета научно-технического центра аэрозолей ОАО «НИФХИ им. Л.Я.Карпова» (протокол №1 от 27 мая 2014 года).

Отзыв составил

Руководитель научно-технического центра аэрозолей ОАО «НИФХИ им. Л.Я.Карпова»

д.х.н. профессор Филатов Юрий Николаевич

(105065 Москва, пер. Обуха, д. 3, filatov@electrospinning.ru)