

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий и дизайна»,
д-р техн. наук, проф.

А.Г. Макаров

2018 г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Рединой Людмилы Васильевны на тему «Научные и технологические принципы получения дисперсий полифторалкилакрилатов и формирования на их основе антиадгезионных покрытий на поверхности волокнистых материалов», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Поверхностная модификация является одним из наиболее эффективных методов придания и регулирования свойств химических волокон и волокнистых материалов. Изучение взаимосвязи структуры твердой поверхности и параметров процессов, протекающих на волокнистом материале (адгезия, адсорбция и т.п.) является теоретической основой разработки материалов со специальными свойствами, которые могут использоваться при создании спецодежды, материалов для медицины, экологического мониторинга и специальных технических устройств.

Наибольшую эффективность при модифицировании волокнистых материалов с целью придания им антиадгезионных (масло-, водо-, кислотоотталкивающих) свойств проявляют фторсодержащие препараты. К настоящему времени для этих целей разработаны и широко применяются в мировой практике латексы на основе различных фторсодержащих полимеров, в основном полифторалкилакрилатов с длинным перфторалкильным радикалом. Однако высокая стоимость этих продуктов требует целенаправленного подхода к составу и условиям их получения, которые позволили бы повысить эффективность обработки, удешевить и упростить технологию получения как самих препаратов, так и модифицированных текстильных материалов.

В этой связи, исследование Рединой Л.В., направленное на разработку научных основ и технологических принципов получения дисперсных систем на основе полифторалкилакрилатов, состав, структура частиц дисперсной фазы и коллоидно-химические свойства которых обеспечивают достижение высокого уровня антиадгезионных свойств волокнистых материалов, а также выявление перспективных направлений их практического применения является несомненно **актуальным**.

В работе определена методология направленного воздействия на уровень функциональных свойств за счет изменения строения и состава фторсодержащих сополимеров, состава композиций на их основе, регулирования коллоидно-химических свойств латексов и условий формирования антиадгезионных покрытий. Установлен высокий уровень олеофобных свойств волокнистых материалов, модифицированных фторсополимерами, содержащими звенья мономеров не гидрофобного (стирол и бутилакрилат), а гидрофильного характера (диметиламиноэтилметакрилат и его четвертичную соль с диметилсульфатом). Выявленные закономерности автор связывает с эффектом «flip-flop», который означает способность переориентации гидрофобно-гидрофильных сополимеров в воздушной и водной средах. Практическое применение разработанных сополимеров позволило сообщить модифицированному материалу, наряду с высоким уровнем гидро-, олеофобности и способностью удалять загрязнения или хорошо отстирываться, что особенно важно для подобных материалов.

В диссертации Рединой Л.В. впервые разработан новый подход к синтезу полимеров фторалкилакрилатов, обеспечивающий высокие скорости процесса и 100% выход полимеров при использовании ультразвука на стадии эмульгирования мономера. В результате были получены латексы с наноразмерными частицами, применение которых для модифицирования волокнистых материалов, позволило сообщить им более высокий уровень свойств и организовать экономичный технологический процесс с минимальными материальными и энергетическими затратами.

Немаловажными являются результаты по высокой эффективности использования полифторалкилакрилатов в композиции с антимикробным веществом, что создает возможность расширения областей их применения для изготовления текстильных изделий медицинского назначения (перевязочных материалов, защитной одежды хирургов, больничных покрывал, матрасов и т.п.).

Впервые показано, что из растворов сополифторалкилакрилатов в ДМФА методом электроформования можно получать субмикроволокнистые материалы, обладающие ультрагидрофобными и кислотоотталкивающими свойствами.

В связи с вышеизложенным **актуальность работы, научная новизна и практическая значимость** не вызывают сомнений.

Диссертационная работа Рединой Л.В. состоит из введения, основной части, включающей 7 глав: литературный обзор (глава 1), методическую часть (глава 2), обсуждение полученных результатов (главы 3-7), выводов и списка цитируемой литературы из 252 наименований. Диссертация изложена на 302 страницах, содержит 86 таблиц, 91 рисунок и 10 приложений.

Во *введении* обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая

значимость, выносимые на защиту положения, личный вклад автора и апробация работы.

Глава 1 посвящена анализу литературных источников о закономерностях смачивания твердых тел и принципам его снижения для волокнистых материалов, приведены сравнительные данные о строении соединений, используемых для гидро-, олеофобизации волокнистых материалов, и современные способы их применения.

Анализ литературных источников позволил автору установить недостаточность сведений о влиянии строения фторсодержащих полимеров на свойства модифицированных ими волокнистых материалов, которые позволяют обосновать выбор наиболее эффективных препаратов, а также отсутствие достаточной информации об особенностях коллоидно-химических свойств полимерных дисперсий, определяющих условия применения фторполимерных латексов для придания антиадгезионных свойств. Сделан вывод о целесообразности проведения таких исследований в связи с необходимостью получения конкурентоспособных отечественных фторсодержащих модификаторов, внедрение которых для обработки волокнистых материалов позволит придавать им заданный уровень антиадгезионных свойств.

В *главе 2* приведены характеристики исходных веществ, а также методики получения дисперсий и нанодисперсий полифторалкилакрилатов и их использования для модифицирования волокнистых материалов, а также определения антиадгезионных, гигиенических и других свойств модифицированных волокнистых материалов.

В *главе 3* диссертации содержатся результаты исследований по получению полимеров фторалкилакрилатов, которые носят принципиальный характер и позволили автору сформулировать представления о влиянии длины и особенностей строения фторалкильного радикала полиакрилатов на эффективность их применения для снижения смачиваемости волокнистых материалов. Установлено, что наибольшее снижение поверхностной энергии и более высокий уровень масло-, водоотталкивающих свойств сообщают полимеры, содержащие фторалкильный радикал линейного строения, по сравнению с полимерами с разветвленным фторалкильным радикалом, в том числе содержащим атом кислорода или двойную связь. Обоснован выбор мономеров для получения эффективных полимерных дисперсных систем: 1,1-дигидроперфторгептилакрилат (М-1), 2-перфторпентокситетрафторпропилакрилат (М-5) и 1,1,5-тригидроперфторамилакрилат (М-9).

В *главе 4* представлены результаты по получению сополимеров на основе фторалкилакрилатов для направленного изменения поверхностных свойств волокнистых материалов. Синтезированы сополимеры М-1 с мономерами, различающимися степенью гидрофобности (бутилакрилатом, стиролом, N,N-диметиламиноэтилметакрилатом или его четвертичной солью,

1,1,9-гидроперфторнонилдакрилатом, 1,1,11-гидроперфторундецилакрилатом). При изучении зависимости маслоотталкивающих свойств от характера нефторированного компонента в составе сополимера установлено, что наиболее эффективными являются сополимеры, имеющие дифильную природу, а также сополимеры, содержащие, наряду с М-1, более дешевые ω -гидрофторалкилакрилаты. Обоснована целесообразность использования сополимера М-9 со стиролом для придания высоких кислотоотталкивающих свойств волокнистым материалам. Результаты, полученные при детальном изучении закономерностей эмульсионной сополимеризации М-1 с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом и М-9 со стиролом послужили основой для разработки технологических режимов получения новых латексов: ЛФМ-Д и ЛФМ-2 соответственно.

В главе 5 показана возможность повышения эффективности гидро-, олеофобного действия полифторалкилакрилатов путем регулирования коллоидно-химических свойств латексов на их основе, в частности заряда частиц и их размера. Экспериментально установлено оптимальное значение электрокинетического потенциала латексных частиц, который обеспечивает высокий уровень антиадгезионных свойств. Установлено, что существенно уменьшить размер латексных частиц полифторалкилакрилатов и повысить эффективность их действия можно введением в дисперсные системы избыточного количества ПАВ или путем ультразвукового воздействия. Показано, что в этих условиях повышается скорость эмульсионной полимеризации М-1 и М-5, достигается 100% конверсия мономера, происходит образование устойчивой дисперсной системы и существенно снижается радиус частиц латексов, достигая наноразмеров. Разработаны оптимальные параметры процесса получения нанодисперсной системы на основе поли М-5 (латекс ЛФМ-Н-У).

В главе 6 исследован процесс получения и использования для модифицирования волокнистых материалов латексов полифторалкилакрилатов с заранее заданным расположением гидрофильных и гидрофобных фрагментов, то есть систем с композиционной структурой частиц. Такой структурой является структура типа «ядро - оболочка», в которой ядром является гидрофильный, а оболочкой - гидро-, олеофобный фрагмент. Такие системы были получены методом затравочной эмульсионной полимеризации в системах «мономер-мономер» и «мономер-полимер», а также более простым способом - смешением полимерных дисперсий. Проведенные расчёты потенциальной энергии взаимодействия частиц полимерных дисперсий, показали возможность образования кинетически устойчивых агрегатов из неоднородных частиц на основе композиций фторполимерных латексов с дешевыми и доступными промышленными латексами сополимеров, обладающих умеренной гидро-, олеофобностью. Основными критериями при формировании полимерных

дисперсий с композиционной структурой частиц являются размер частиц, значение дзета-потенциала и степень гидрофобности полимерной фазы. Практическое применение полимерных дисперсий со структурой частиц типа «ядро-оболочка» одновременно с приданием материалам высокого уровня гидро-, олеофобности обеспечивает экономию фторполимера на 40-50%.

Глава 7 посвящена разработке параметров технологических процессов и опытно-промышленной проверке научно-обоснованных принципов модифицирования волокнистых материалов с целью придания им антиадгезионных свойств. Для нахождения оптимальных условий получения модифицированных волокнистых материалов использован метод математического планирования эксперимента, позволивший установить зависимость между показателями масло-, водо-, кислотоотталкивающих свойств и параметрами технологического процесса обработки ткани разработанными латексами ЛФ-МД, ЛФМ-2 и ЛФМ-Н-У, а также композициями на их основе. Установленные оптимальные параметры технологических процессов получения модифицированных материалов проверены в производственных условиях на действующем оборудовании для заключительной отделки текстильных материалов по непрерывному способу, включающему пропитку, отжим, сушку и термообработку. Выпущены опытные и опытно-промышленные партии хлопчатобумажных и вискозно-лавсановых тканей с высоким уровнем масло-, водо-, и кислотоотталкивающих свойств, что подтверждено соответствующими актами, приведенными в приложении диссертации. При изучении основных физико-механических свойств этих материалов показано, что модификация тканей фторсодержащими сополимерами не приводит к снижению указанных свойств. Отмечается также, что, несмотря на достаточно высокую гидрофобность фторсополимеров, гигиенические свойства модифицированных ими материалов (гигроскопичность и воздухопроницаемость) не ухудшаются. Методом контактной порометрии показано, что образующаяся на поверхности волокна полимерная пленка обладает такой же пористостью, как и исходный материал, т.к. после модификации общий объем пор ткани практически не изменяется.

В заключении диссертации подводится итог по проведенным исследованиям, излагаются перспективы дальнейшей разработки темы и сформулированы *выводы*.

Научная новизна проведенных исследований и результатов заключается в следующем:

1. Впервые установлено влияние строения алкильных радикалов полифторалкилакрилатов на уровень антиадгезионных свойств модифицированных ими волокнистых материалов. Показано, что наибольшее снижение поверхностной энергии и более высокий уровень масло-, водоотталкивающих свойств сообщают полимеры, содержащие линейный

фторалкильный радикал, чем полимеры с разветвленным фторированным радикалом, в том числе содержащим атом кислорода.

2. Показано, что химический состав сополимеров фторалкилакрилатов с виниловыми мономерами различной природы влияет на их способность сообщать волокнистым материалам маслоотталкивающие свойства. Наиболее высокий уровень этих свойств достигается при модифицировании материалов фторсополимерами, содержащими мономеры гидрофильного характера.

3. Установлено, что экстремальная зависимость кислотоотталкивающих свойств модифицированных материалов от состава фторсополимеров, содержащих звенья стирола, связана с высокой температурой стеклования, что приводит к формированию дефектных модифицирующих слоев.

4. Впервые получены нанодисперсии полифторакрилата (поли-М-5) со средним размером (радиусом) частиц ~ 40 нм за счет изменения механизма эмульсионной полимеризации при применении ультразвука на стадии эмульгирования мономера и формирования ультратонкой эмульсии мономера, что вызывает существенное повышение скорости реакции.

5. Показано, что структура антиадгезионного слоя, сформированного фторполимерным латексом с наноразмерными частицами, обеспечивает поверхности волокнистых материалов ультрагидрофобный и олеофобный эффект.

6. Установлена возможность образования дисперсий с композиционной структурой частиц при смешении латексов полифторалкилакрилатов с различными типами промышленных латексов. Впервые установлено формирование структуры типа «ядро-оболочка» при взаимодействии компонентов дисперсной фазы обычного СКД-1С и нанодисперсного латекса поли-М-5.

При рассмотрении диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний.

1. В работе не раскрыт механизм фиксации полифторалкилакрилатов на волокнистом субстрате. Каков он? В этой связи Автору следовало больше внимания уделить природе и свойствам волокнистых материалов, которые подвергались модификации латексами.

2. Какова роль атомов кислорода в разветвленных перфторалкильных радикалах в снижении гидро- и олеофобных эффектов покрытий на основе полифторалкилакрилатов?

3. В 1 главе автор говорит об ограниченности сведений о взаимосвязи строения фторсодержащих полимеров со свойствами модифицированных волокнистых материалов. Это не совсем так, существует ряд монографий и статей, достаточно полно раскрывающих эту взаимосвязь (например, монография А.А. Агеева и В.А. Волкова).

4. Вызывает сомнение достаточность условия получения устойчивых дисперсных систем с наноразмерными частицами в процессе эмульсионной полимеризации фторакрилатов только за счет использования эмульгатора с концентрацией, существенно превышающей критическую концентрацией, существенно превышающей критическую концентрацию мицеллообразования. В этом случае, напротив, можно ожидать формирования более крупных частиц.

5. Требуется разъяснения вопрос о возможности достаточно высокой гигроскопичности модифицированных тканых материалов при их значительной поверхностной гидрофобности.

6. На стр. 115-117 работы представлены модели молекул фторсодержащих соединений. Эти графические изображения, конечно же, интересны и показательны. Именно эти разработанные модели и результаты моделирования являются значимым научным результатом. К сожалению, автор не приводит сведений, как и кем, проведено компьютерное моделирование. Принадлежат ли и насколько они являются авторскими.

7. По фотографиям, выполненным на электронном микроскопе (стр. 127 диссертации) – невозможно выявить различия в морфологии волокон до и после обработки модификаторами. В целом фотографии электронной микроскопии мало информативны.

8. Вязкое волокно не обладает развитой удельной поверхностью, его $S_{уд}$ менее $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Если в обзоре эта фраза взята из публикаций, то должна быть приведена ссылка.

9. В диссертации на стр. 35 приведена фраза «процесс смачивания... может быть оправдан», в которой, по-видимому, описка, не оправдан, а объяснен.

10. На стр. 40 диссертации – подпись «микрофотографии» на наш взгляд не корректна. Это ведь не очень маленькие фотографии, а фотографии, выполненные с использованием того или другого прибора (впрочем, это часто встречающееся неправильное использование термина). В диссертации и другие фотографии имеют аналогичные подписи. Но более важно, что практически не видны реперные риски, по которым можно оценить размеры объектов.

Однако изложенные выше замечания и вопросы не снижают научную значимость полученных диссертантом результатов и не влияют на положительную оценку работы.

Результаты диссертации Рединой Л.В. могут быть **рекомендованы к использованию** в научных исследованиях, проводимых в Санкт-Петербургском государственном университете промышленных технологий и дизайна, Волгоградском государственном техническом университете, Казанском национальном исследовательском технологическом университете, Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

РАН, Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, и других научно-исследовательских центрах, на различных предприятиях текстильной отрасли, производящих ткани с антиадгезионными свойствами. Материалы диссертации могут быть использованы в лекционных курсах по химии высокомолекулярных соединений, коллоидной химии и модифицировании волокнистых материалов.

Рассматриваемые в диссертации Рединой Л.В. задачи охватывают **вопросы, включенные в паспорт специальности 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов** в части формулы: п.1 Физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие стадии синтеза полимеров и связующих, смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий, их последующей обработки с целью придания специфических свойств и формы; п.2 Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, молекулярно-массовых характеристик, коллоидно-химических свойств системы полимер-пластификатор-наполнитель в зависимости от состава композиций и их структуры химическими, механическими, электрофизическими, электромагнитными, оптическими, термическими, механическими и др. методами. В части области исследований: п.1 Полимеры синтетические и природные, получение исходных веществ и их анализ, разработка рецептуры, процессы синтеза (в том числе нетрадиционные) в эмульсии, суспензии, процессы в расплаве и твердой фазе, очистка готового продукта и его характеристика; п.2 Полимерные материалы и изделия: пластмассы, волокна, каучуки покрытия, клеи, компаунды, получение композиций, прогнозирование свойств, фазовые взаимодействия, исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, гомогенизация композиции, процессы изготовления изделий (литье, формование, прессование, экструзия и т.д.), процессы протекающие при этом, последующая обработка с целью придания специфических свойств, модификация, вулканизация каучуков, отверждение пластмасс, синтез сетчатых полимеров.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных приборов и физико-химических методов анализа, среди которых элементный анализ, газо-жидкостная хроматография, термогравиметрический анализ, макроэлектрофорез, светорассеяние, атомно-силовая микроскопия, а также методов математической обработки результатов и планирования эксперимента, что подчеркивает высокий экспериментальный уровень работы.

Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных автором исследований научно обоснованы новые технологические решения в области получения дисперсий на основе полифторалкилакрилатов и их применению

для придания специфических свойств волокнистым материалам, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

Результаты работы Рединой Л.В. опубликованы в 41 статье, в том числе 29 в журналах, рекомендованных ВАК, переводные издания которых индексируются международными библиографическими базами, включены в 3 учебных пособия и апробированы на 39 конференциях различного уровня, получены 3 патента и 2 авторских свидетельства. Публикации достаточно полно отражают научные положения диссертации. Автореферат работы отвечает содержанию диссертации.

На основании изложенного можно заключить, что диссертационная работа Рединой Людмилы Васильевны по своей **актуальности, научной и практической значимости** отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям (пункты 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Доклад Рединой Л.В. был заслушан и обсужден на заседании кафедры наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А.И. Меоса федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» 15 ноября 2018 года, протокол № 5.

Заведующий кафедрой
наноструктурных, волокнистых и
композиционных материалов им.
А.И. Меоса ФГБОУ ВО «Санкт-
Петербургский государственный
университет промышленных
технологий и дизайна», доктор
технических наук, профессор

Лысенко Александр
Александрович

191186 Россия, Санкт-Петербург, ул. Б. Морская, д.18 .
Тел.: +7(812) 315-06-92 E-mail: thvikm@yandex.ru

