

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Актуальность работы. Важнейшей задачей в современных условиях производства является создание и использование экологически безопасной спецодежды, способной защищать работающих от вредных производственных и климатических факторов. Особенно актуальна эта проблема для спецодежды работников химической, нефтехимической, нефтедобывающей, машиностроительной и других отраслей промышленности, где персонал подвергается токсическому воздействию растворов кислот, щелочей, нефти, продуктов ее переработки и других химических веществ. Защитными свойствами должна обладать спецодежда сельскохозяйственных рабочих, контактирующих с ядохимикатами, а также военная и камуфляжная форма особенно тех категорий специалистов, которые работают в чрезвычайных ситуациях. Для придания тканям указанных свойств требуется их поверхностная обработка фторорганическими соединениями. Введение в поверхностный слой волокна всего 1-2 % фторсодержащего полимера приводит к резкому снижению его поверхностной энергии и обеспечивает существенное снижение адгезии к жидкостям и некоторым твердым телам. При обработке этими соединениями на волокне образуется тонкий полимерный слой, который существенно замедляет смачиваемость волокна вредными, токсичными и агрессивными жидкостями, их диффузию и фильтрацию на изнаночную сторону ткани. Такая обработка позволяет не только защитить работающих от поражения химическими продуктами, но и предотвращает при контакте с агрессивными жидкостями быструю потерю физико-механических свойств материалов, увеличивая срок их эксплуатации. В отечественной и зарубежной практике чаще всего для этих целей используются водные дисперсии (латексы) полифторалкилакрилатов. Отечественной промышленностью для указанных целей выпускался латекс ЛФМ-3, который по эффективности не уступал зарубежным аналогам, но был дорогостоящим препаратом и имел ограниченную сырьевую базу. Для разработки новых отечественных конкурентоспособных фторполимерных модификаторов необходима серьезная теоретическая база, устанавливающая взаимосвязь состава и строения фторсодержащих полимеров с физико-химическими свойствами сформированного на их основе антиадгезионного слоя. Актуальной поэтому является задача разработки теоретических основ процессов получения водных дисперсий фторсодержащих полимеров и модифицирования волокнистых материалов, обеспечивающих достижение высокого уровня защитных свойств.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с основными направлениями научных исследований кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов ФГБОУ ВО РГУ им.А.Н.Косыгина и в рамках тем по государственным и отраслевым программам: «Университеты России» (1992-1996), «Текстиль России» (1994-1996), «Развитие научного потенциала высшей школы» (2005), гранта Министерства образования России по фундаментальным исследованиям в области технических наук (проект № Т02-10.1-1645, 2003-2004), Государственного задания Минобрнауки России (проект № 10.7554.2017/8.9, 2017-2019).

Цель работы согласуется с актуальностью и заключается в разработке научных и технологических принципов синтеза водных дисперсий поли- и сополифторалкилакрилатов и получения композиций на основе продуктов отечественного производства для поверхностного модифицирования волокнистых материалов с целью придания антиадгезионных свойств.

Структура и объем работы. Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, литературного обзора, методической части и пяти глав, содержащих основные результаты и их обсуждение, выводов, списка литературы из 252 наименований и приложения. Диссертация изложена на 302 страницах, содержит 86 таблиц и 91 рисунок.

Во «Введении» автор определяет актуальность и цели поставленного исследования, а также кратко характеризует полученные результаты, составляющие научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад и апробацию результатов работы.

Литературный обзор (**глава 1**) посвящен анализу литературных данных о принципах снижения смачиваемости волокнистых материалов, составе и строении используемых для этих целей соединений - гидро-, олеофобизаторов (в том числе фторсодержащих), современных способов их применения, а также некоторых аспектах коллоидно-химического состояния водных дисперсий модификаторов. В заключении автор отмечает ограниченность в современной литературе сведений о взаимосвязи строения фторсодержащих полимеров и свойств модифицированных волокнистых материалов, позволяющих обосновать выбор эффективных фторсодержащих препаратов, а также отсутствие достаточной информации об особенностях коллоидно-химических свойств водных дисперсий полифторалкилакрилатов, которые определяют условия их применения для придания антиадгезионных свойств.

В **главе 2** «Объекты и методы исследования» приведены методики получения полимерных дисперсий фторалкилакрилатов, обработки ими волокнистых материалов, а также оценки антиадгезионных и других свойств модифицированных материалов. Работа выполнена с использованием современных физико-химических методов, таких как осмометрия, элементный анализ, газо-жидкостная хроматография, термогравиметрический анализ, макроэлектрофорез, светорассеяние, атомно-силовая микроскопия, а также методов математической обработки результатов и планирования эксперимента, что характеризует высокий экспериментальный уровень работы.

В главе 3 представлены результаты исследований, которые позволили автору сформулировать представления о влиянии длины и строения фторалкильных радикалов полиакрилатов на эффективность их применения для снижения смачиваемости волокнистых материалов. Установлено, что полимеры с разветвленным фторалкильным радикалом, содержащим две и три $-CF_3$ группы, являются несколько менее эффективными по сравнению с полимерами, содержащими линейный фторалкильный радикал, которые обеспечивают наибольшее снижение поверхностной энергии и сообщение волокнистым материалам более высокого уровня масло-, водоотталкивающих свойств. Установленные закономерности, сведения об экологической безопасности и доступности препаратов отечественного производства позволили обосновать выбор мономеров, на основе которых проводились дальнейшие исследования: М-1 (1,1-дигидроперфторгептилакрилат), М-5 (2-перфторпентокситетрафторпропилакрилат) и М-9 (1,1,5-тригидроперфтораамилакрилат).

Глава 4 посвящена синтезу сополимеров на основе фторалкилакрилатов для направленного изменения поверхностных свойств волокнистых материалов. Получены 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 установлении зависимости маслоотталкивающих свойств от характера второго компонента в составе сополимера показано, что наиболее эффективными являются сополимеры, имеющие дифильную природу, а также сополимеры, содержащие, наряду с М-1, более дешевые ω -гидрофторалкилакрилаты. Показано, что для придания волокнистым материалам высоких кислотоотталкивающих свойств целесообразно использование сополимера М-9 со стиролом. Результаты изучения закономерностей эмульсионной сополимеризации М-1 с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом и М-9 со стиролом позволили автору разработать технологические режимы получения латексов на их основе - ЛФМ-Д и ЛФМ-2. Предложен новый способ переработки сополифторалкилакрилатов методом электроформования, получены нановолокнистые материалы с комплексом гидрофобных и кислотоотталкивающих свойств.

В главе 5 путем регулирования коллоидно-химических свойств латексов полифторалкилакрилатов (электрокинетического заряда частиц и размера) показана возможность повышения эффективности их модифицирующего действия. Установлено оптимальное значение электрокинетического потенциала латексных частиц, который обеспечивает высокий уровень антиадгезионных свойств. Показано, что для повышения эффективности латексов полифторалкилакрилатов необходимо уменьшать размер их частиц введением в дисперсные системы на стадии синтеза избыточного количества ПАВ или применением на стадии получения эмульсии мономера ультразвукового воздействия. При этом достигается 100% конверсия мономера, повышается скорость эмульсионной полимеризации, а также

образуются устойчивые дисперсные системы, содержащие наноразмерные частицы. Разработаны 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 композиционной структурой частиц. Такой структурой является структура типа «ядро - оболочка», в которой ядром является гидрофильный, а оболочкой - гидро-, олеофобный фрагмент. Указанные системы были получены как методом затравочной эмульсионной полимеризации в системах «мономер-мономер» и «мономер-полимер», так и смешением полимерных дисперсий. Возможность образования кинетически устойчивых агрегатов из неоднородных частиц на основе композиций фторполимерных латексов с доступными промышленными латексами сополимеров, обладающих умеренной гидро-, олеофобностью показана проведенными расчётами потенциальной энергии взаимодействия частиц полимерных дисперсий и экспериментально подтверждена данными о коллоидно-химических свойствах. При формировании полимерных дисперсий с композиционной структурой частиц основными критериями являются размер частиц, значение электрокинетического потенциала и степень гидрофобности полимерной фазы. 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 с использованием метода математического планирования эксперимента оптимальных параметров технологических процессов модифицирования волокнистых материалов с целью придания им антиадгезионных свойств и их опытно-промышленной проверке. Опытные и опытно-промышленные партии модифицированных тканей с масло-, водо-, и кислотоотталкивающими свойствами выпущены в производственных условиях на действующем оборудовании для заключительной отделки текстильных материалов, что подтверждено соответствующими актами, приведенными в приложении диссертации. Показано, что модификация тканей фторсодержащими сополимерами не приводит к снижению физико-механических свойств. При этом, несмотря на достаточно высокую гидрофобность фторполимеров, гигиенические свойства модифицированных ими материалов (гигроскопичность и воздухопроницаемость) не ухудшаются, что автор связывает с образованием на поверхности волокна полимерной пленки, обладающей такой же высокой пористостью, как и исходный материал.

В заключении диссертации сформулированы выводы и излагаются перспективы дальнейшей разработки темы.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые использован системный подход к разработке методов и условий синтеза фторсодержащих полимеров заданного строения для направленного изменения поверхностных свойств волокнистых материалов:

1. Впервые установлено влияние строения алкильных радикалов полифторалкилакрилатов на уровень сообщаемых волокнистым материалам масло-, водоотталкивающих свойств и показано, что полимеры, содержащие линейный фторалкильный радикал, обеспечивают наибольшее снижение поверхностной энергии и сообщают более высокий уровень свойств, чем фторполимеры с разветвленным фторалкильным радикалом, что связано с изменением скорости ориентационных процессов и структуры образующегося полимерного слоя.
2. Установлена связь между химическим составом сополимеров фторалкилакрилатов с виниловыми мономерами различного строения, и их способностью сообщать волокнистым материалам антиадгезионные свойства. Впервые выявлен высокий уровень маслоотталкивающих свойств волокнистых материалов, модифицированных фторсополимерами, содержащими звенья мономеров гидрофильного характера (таких как диметиламиноэтилметакрилат или его четвертичной соли с диметилсульфатом). Показано, что уровень кислотоотталкивающих свойств модифицированных материалов экстремально зависит от состава сополимеров ω -гидрофторалкилакрилатов со стиролом, что связано с образованием дефектных модифицирующих слоев из-за высокой температуры стеклования сополимеров.
3. Установлена возможность образования в процессе эмульсионной полимеризации фторалкилакрилатов при 100%-ной конверсии мономеров устойчивых дисперсных систем с наноразмерными частицами за счет использования эмульгатора с концентрацией, существенно превышающей ККМ или ультразвукового диспергирования эмульсии мономера. Изменение механизма эмульсионной полимеризации за счет формирования ультратонких дисперсий мономера при применении ультразвука приводит к существенному повышению скорости полимеризации и повышению порядка реакции по ПАВ.
4. Показано, что структура слоя фторполимера, формируемого латексом с наноразмерными частицами, обеспечивает поверхности волокнистых материалов эффект ультрагидрофобности и более высокий уровень олеофобности.
5. Впервые обоснована и экспериментально подтверждена возможность образования латексов с композиционной структурой частиц при смешении водных дисперсий полифторалкилакрилатов с различными типами промышленных латексов. Экспериментально установлено формирование структуры типа «ядро-оболочка» при взаимодействии компонентов дисперсной фазы обычного СКД-1С и нанодисперсного латекса поли-М-5.

Некоторые положения научной новизны защищены патентами и авторскими свидетельствами.

Практическая значимость. Теоретические выводы и положения диссертации позволили обосновать способы регулирования структуры антиадгезионного покрытия на поверхности волокнистого материала за счет направленного изменения состава и коллоидно-химических свойств дисперсий полифтороалкилакрилатов, используемых для модификации, и разработать на их основе технологические принципы получения материалов с пониженной смачиваемостью.

Разработаны и проверены в опытно-промышленных условиях технологические режимы получения как новых разработанных автором латексов, так и модифицированных ими волокнистых материалов. Испытания модифицированных материалов в условиях опытной носки показали высокую эффективность их использования в качестве защитной спецодежды работников ряда отраслей промышленности.

Следует отметить также рекомендации автора о применении метода электроформования для получения высокогидрофобных нановолокнистых материалов и возможности получать композиции фторполимерного латекса с антимикробными препаратами для придания волокнистому материалу наряду антиадгезионными свойствами и пролонгированного антимикробного эффекта.

Основные результаты, полученные автором, представляют интерес для специалистов, работающих в области получения и изучения химических и прикладных свойств полифторалкилакрилатов, и могут быть использованы рядом ведущих отечественных научно-исследовательских организаций: ОАО «Инновационный научно-производственный центр текстильной и легкой промышленности», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Волгоградский государственный технический университет и др.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, так как они получены с применением необходимых современных методов физико-химического анализа (газожидкостная хроматография, осмометрия, УФ-спектроскопия, макроэлектрофорез для определения заряда латексных частиц, методы светорассеяния (оптический метод и динамического светорассеяния) для оценки их размера и порога быстрой коагуляции латексов, электронная сканирующая микроскопия и атомно-силовая микроскопия, дифференциально-термический и элементный анализ). В работе использовано компьютерное моделирование структуры фрагментов макромолекул с использованием программы CS Chem3D Pro, и расчетные методы для оценки кинетических и энергетических характеристик дисперсных систем, а также математическое моделирование технологических процессов с использованием прикладных программ.

Личный вклад автора состоял в выборе направлений исследований на основе анализа литературных источников, постановке целей и конкретных задач, планировании и проведении основных исследований, анализе и обобщении

результатов экспериментальных исследований, выполненных как самим автором, так и в составе научного коллектива, написании публикаций.

Замечания по работе.

1. В литературном обзоре недостаточно внимания уделено современному направлению – получению супер- и ультрагидрофобных поверхностей. Не приводятся ссылки на работы Е.В. Брюзгина, А.В. Навроцкого и др. исследователей Волгоградского государственного технического университета по применению для модификации целлюлозных материалов сополимеров фторалкилметакрилатов и получению супергидрофобных покрытий с краевым углом смачивания 165° .
2. Недостаточно четко в работе обсуждены вопросы влияния молекулярной массы полимерных модификаторов на уровень достигаемых антиадгезионных свойств.
3. Чем можно объяснить синергетический эффект по отношению к показателям гидро-, олеофобности при применении «композиций фторполимерных дисперсий с дешевыми и доступными промышленными латексами, обладающими умеренной гидро-, олеофобностью»?
4. Какие дополнительные условия и средства необходимы для реализации процесса модифицирования волокнистых материалов не в форме латекса, в виде раствора полимера в сверхкритическом диоксиде углерода?

Сделанные замечания не носят принципиального характера и никак не влияют на общую весьма положительную оценку работы Рединой Л.В. Результаты и выводы, сделанные на основании большого и тщательно выполненного эксперимента, не вызывают сомнений и возражений.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации и включает общую характеристику, основное содержание работы, выводы и список работ соискателя по теме диссертации. Всего опубликована 41 статья, 29 из которых - в журналах рекомендованных ВАК РФ, получено 5 патентов РФ и авторских свидетельств, издано 3 учебных пособия. Результаты работы **доклаживались** и обсуждались на 39 научных всероссийских и международных конгрессах, конференциях, семинарах. Все публикации соответствуют теме диссертации.

По результату рецензирования представленной к защите диссертационной работы Рединой Людмилы Васильевны можно сделать следующее **заключение** – диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой научно обоснованы и экспериментально доказаны технологические принципы получения латексов на основе отечественных полифторалкилакрилатов и их использования для придания антиадгезионных и других свойств текстильным материалам, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие экономики страны.

Диссертационная работа по тематике, методам и объектам исследования, представленным на защиту, новым научным положениям соответствует паспорту заявленной специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов – в части: формулы п.1 «основы технологии получения и переработки

полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие стадии синтеза полимеров» п.2 «Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, молекулярно-массовых характеристик, коллоидно-химических свойств», в части области исследований п.1 «...процессы синтеза (в том числе нетрадиционные) в эмульсии...», п.2 «полимерные материалы и изделия: пластмассы, волокна, каучуки покрытия, клеи, компаунды, получение композиций, прогнозирование свойств, фазовые взаимодействия, исследования в направлении прогнозирования состав-свойства...»

По актуальности, научной и практической значимости диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям (пункты 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Редина Людмила Васильевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент

Ведущий научный сотрудник
лаборатории гетероцепных
полимеров ФГБУН
«Институт
элементоорганических
соединений им. А.Н.
Несмеянова» РАН, доктор
химических наук, профессор



Измайлов Борис
Александрович

ФГБУН «Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова» 119334,
Москва ул. Вавилова, 28.
Тел.: (499) 135-92-12, E-mail: izmailov38@yandex.ru

Людмила В.Н.С., д.т.н. Измаилова Б.А. заверяю.
Уполномоченный секретарь ИАЭО РАН / Г.И. Гуськов Е.И. /
29 сентября 2018 г.

